

Hartmut von Kienle/Erich Bäder

AKTIVKOHLE UND IHRE INDUSTRIELLE ANWENDUNG

Ferdinand Enke Verlag Stuttgart 1980

*Хартмут Кинле
Эрих Бадер*

АКТИВНЫЕ УГЛИ

И ИХ ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Перевод с немецкого *Т. Б. СЕРГЕЕВОЙ*

Под редакцией

засл. деятеля науки и техники РСФСР
докт. техн. наук, проф. *Т. Г. ПЛАЧЕНОВА*
и канд. хим. наук *С. Д. КОЛОСЕНЦЕВА*

6П7.41

К414

УДК 661.183.2

Кинле Х., Бадер Э.

Активные угли и их промышленное применение/
Пер. с нем. — Л.: Химия, 1984 — 216 с., ил. — Штут-
гарт, 1980.

Подробно описаны структура и свойства углеродных адсорбентов, показаны методы исследования их характеристик в зависимости от условий применения. Приведены сведения по теории адсорбционных процессов и технологии производства активных углей.

Предназначена инженерно-техническим и научным работникам химической и смежных отраслей промышленности, занятым в области сорбционной техники, полезна студентам и преподавателям вузов.

216 с., 92 рис., 9 табл., список литературы 277 ссылок.

К 2801020000--056
050(01)—84 56—84

© 1980 Ferdinand Enke Verlag

© Перевод на русский язык,
издательство «Химия», 1984

Предисловие	9
1. Историческая справка (Хартмут Кинле)	10
2. Структура и химические свойства активных углей (Хартмут Кинле)	11
2.1. Кристаллографическая структура. Пористость	11
2.2. Химические свойства. Поверхностные оксиды	15
2.2.1. Элементный анализ активных углей	15
2.2.2. Химический состав поверхностных оксидов	16
2.2.3. Свойства поверхностных оксидов	18
2.2.4. Серусодержащие поверхностные соединения	19
3. Адсорбция (Хартмут Кинле)	20
3.1. Термины и определения	20
3.2. Физическая адсорбция. Хемосорбция	20
3.3. Теоретические основы. Потенциальная теория	21
3.4. Капиллярная конденсация	24
3.5. Изотермы адсорбции	26
3.5.1. Общие сведения	26
3.5.2. Изотерма Фрейндлиха	27
3.5.3. Изотерма Ленгмюра	28
3.5.4. Изотерма БЭТ	29
3.6. Массопередача в адсорбционных процессах. Диффузия	30
3.7. Процесс динамической адсорбции в слоях активного угля	31
4. Получение активных углей (Эрих Бадер)	34
4.1. Общие сведения	34
4.2. Сырье для получения активных углей	36
4.2.1. Древесина и древесный уголь	37
4.2.2. Торф, торфяной кокс	38
4.2.3. Скорлупа орехов, фруктовые косточки, древесные отходы	38
4.2.4. Каменные угли	39
4.2.5. Бурые угли	40
4.2.6. Нефтепродукты, асфальт, сажа	41
4.2.7. Синтетические материалы и резина	42
4.2.8. Прочие материалы	42
4.3. Химическое активирование	43
4.4. Активирование газами	45
4.4.1. Общие сведения	45
4.4.2. Теория	46
4.4.3. Факторы, влияющие на распределение пор и скорость активирования	48
4.4.4. Катализ	49
4.4.5. Поверхностные оксиды	50
4.5. Активирующие печи	50
4.5.1. Общие сведения	50
4.5.2. Вращающиеся печи	50
4.5.3. Шахтные печи	51
4.5.4. Многополочные печи	52
4.5.5. Реакторы кипящего слоя	52
4.5.6. Другие виды печей	53
4.6. Последующая обработка	53
4.7. Пропитка	54
4.8. Зерновые и формованные угли	55
4.9. Молекулярные сита	57

5. Методы определения свойств активных углей (Хартмут Кинле)	57
5.1. Отбор и подготовка проб	57
5.2. Механо-технические испытания	58
5.2.1. Определение размеров частиц	58
5.2.2. Определение плотности	60
5.2.3. Определение прочности	62
5.2.4. Определение сопротивления слоя потоку	64
5.2.5. Прочие методики испытаний	65
5.3. Методы химического анализа	66
5.3.1. Определение влагосодержания	66
5.3.2. Определение содержания золы	67
5.3.3. Определение содержания летучих компонентов	67
5.3.4. Определение pH	68
5.3.5. Определение содержания растворимых компонентов	68
5.3.6. Определение катионов и анионов	69
5.4. Адсорбционные испытания	71
5.4.1. Определение удельной поверхности	71
5.4.2. Расчет распределения пор по размерам	73
5.4.3. Определение адсорбции из растворов	78
5.5. Другие методы исследования активных углей	81
5.5.1. Ртутная порометрия	81
5.5.2. Определение длины слоя половинного поглощения хлора по DIN 19603	81
5.5.3. Определение длины слоя половинного поглощения фенола	83
5.5.4. Определение адсорбционной емкости по четыреххлористому углероду	83
6. Очистка воздуха и газов (Хартмут Кинле)	83
6.1. Аппаратурное оформление	83
6.1.1. Нерегенерируемый воздушный фильтр	84
6.1.2. Воздушный фильтр с регенерированием угольной шихты	84
6.1.3. Воздушные и газовые фильтры с внешним реактивированием	85
6.2. Рекуперация растворителей	85
6.2.1. Общие сведения	85
6.2.2. Типы и параметры адсорберов	87
6.2.3. Режим работы установок рекуперации растворителей	89
6.2.4. Разновидности рекуперационных процессов	93
6.2.5. Выбор соответствующих типов активного угля	96
6.3. Адсорбция паров бензина, выделяемых автотранспортными средствами	96
6.4. Адсорбция вредных и дурнопахнущих веществ из поступающего и отходящего воздуха	97
6.4.1. Общие сведения	97
6.4.2. Очистка воздуха, поступающего в помещения или здания	98
6.4.3. Удерживающая способность углей, используемых для очистки воздуха	99
6.4.4. Пропитанные угли для очистки воздуха	99
6.4.5. Срок службы углей для очистки воздуха	100
6.4.6. Очистка отходящего воздуха	101
6.4.7. Удаление окислов азота (NO_x)	102
6.5. Обессеривание газов	103
6.5.1. Общие сведения	103
6.5.2. Удаление диоксида серы. Обессеривание дымовых газов	103
6.5.3. Очистка отходящего воздуха производства вискозы	108
6.5.4. Очистка отходящего газа печей Клауса. Процесс «Сульфрин»	110
6.5.5. Процесс «Дезорекс»	111
6.6. Удаление радиоактивных газов и паров	111
6.6.1. Соединения иода	111
6.6.2. Благородные газы	113
6.7. Противогазовая защита	114
6.7.1. Общие сведения	114

6.7.2. Вредные вещества	115
6.7.3. Пропитка противогазовых углей	116
6.7.4. Испытания пропитанных противогазовых углей	117
6.7.5. Пропитанные активные угли для промышленного применения	117
6.7.6. Защитная ткань	118
6.8. Другие области применения активных углей	118
6.8.1. Очистка сжатого воздуха	118
6.8.2. Очистка углекислого газа	119
7. Разделение газов (Хартмут Книле)	120
7.1. Историческая справка	120
7.2. Разделение смеси двух постоянных газов	122
7.3. Разделение кислорода и азота в процессе БФ («Бергбау-Форшунг»)	123
7.4. Выделение диоксида углерода из воздуха фруктохранилищ	124
8. Обесцвечивание и очистка жидкостей и растворов (Хартмут Книле)	126
8.1. Общие сведения	126
8.1.1. Транспортировка и подготовка порошковых углей	126
8.1.2. Технология применения порошкового угля	127
8.1.3. Предварительные испытания. Определение количества и вида порошкового угля	129
8.1.4. Процессы, в которых используются зерновые угли	130
8.2. Осветление сахарных сиропов	131
8.2.1. Сахароза	131
8.2.2. Другие виды сахаров	134
8.3. Очистка пищевых масел и жиров	135
8.4. Осветление и очистка химических реактивов и лекарственных препаратов	136
8.4.1. Неорганические химические реактивы	136
8.4.2. Органические соединения из природного сырья	137
8.4.3. Органические химические реактивы, получаемые в процессах биологического синтеза	138
8.4.4. Синтетические органические вещества	139
8.5. Очистка вина, пива и фруктовых соков	140
8.5.1. Вино	140
8.5.2. Пиво	141
8.5.3. Фруктовые соки	142
8.6. Очистка спирта и спиртовых напитков	142
8.6.1. Спирт	142
8.6.2. Спиртовые напитки	142
8.7. Химическая очистка	143
8.8. Использование активных углей в гальванотехнике	144
9. Водоподготовка (Хартмут Книле)	145
9.1. Подготовка питьевой воды	145
9.1.1. Историческая справка	145
9.1.2. Промышленная подготовка питьевой воды	145
9.1.3. Адсорбционные установки на современных станциях водоподготовки	148
9.1.4. Современные системы подготовки питьевой воды	150
9.2. Очистка сточных вод	154
9.2.1. Историческая справка	154
9.2.2. Сточные воды промышленных производств	156
9.2.3. Городские сточные воды	160
9.3. Подготовка воды плавательных бассейнов	163
9.4. Очистка конденсата от масла	165
9.5. Различные водоочистные фильтры	166
10. Реактивирование (Эрих Бадер)	166
10.1. Основные понятия и общие сведения	166
10.2. Условия реактивирования. Методы испытаний и измерений	168

10.3. Термическое реактивирование	171
10.3.1. Общие сведения	171
10.3.2. Печи реактивирования	171
10.3.3. Реактивирование порошкового угля	176
10.3.4. Прочие процессы термического реактивирования	177
10.4. Нетермическое реактивирование	180
10.4.1. Экстракция (десорбция в жидкой фазе)	181
10.4.2. Химическое реактивирование	181
10.5. Экономические факторы	183
11. Применение активных углей в качестве катализаторов и носителей катализаторов (Хартмут Кинле)	185
11.1. Факторы, определяющие каталитическую способность активных углей	185
11.2. Окислительные процессы	186
11.2.1. Окисление диоксида серы	186
11.2.2. Процесс «Оксорбон» (Fe^{2+}/Fe^{3+})	186
11.2.3. Удаление гидразина	186
11.2.4. Окисление сероводорода	187
11.3. Каталитическое действие активного угля в реакциях обменного замещения галогенами	187
11.3.1. Синтез фосгена	187
11.3.2. Синтез хлористого сульфурила	187
11.4. Реакции гидролиза в присутствии активного угля	188
11.4.1. Каталитическое дехлорирование	188
11.4.2. Гидролиз эфиров	189
11.4.3. Прочие процессы гидролитического разложения	189
11.5. Изомеризация и циклизация	190
11.6. Различные виды каталитического действия активных углей	190
11.6.1. Деполяризация кислорода	190
11.6.2. Разложение перекиси водорода	191
11.6.3. Разложение озона	191
11.7. Активный уголь как носитель катализатора	192
12. Различные области применения активного угля (Хартмут Кинле)	193
12.1. Использование угля в медицине	193
12.1.1. Медицинские угли для лечения заболеваний желудочно-кишечного тракта	193
12.1.2. Гемоперфузия (гемофильтрация)	194
12.1.3. Гемодиализ в присутствии активного угля	196
12.2. Обогащение металлов	197
12.2.1. Золото	197
12.2.2. Прочие металлы	118
12.3. Сигаретные и трубочные фильтры	199
12.4. Производство шии	201
12.5. Высоковакуумная техника	202
12.6. Регулирование температуры	202
12.6.1. Адсорбционные терморегуляторы	202
12.6.2. Получение сверхнизких температур	203
12.7. Олигодинамическое действие активных углей, пропитанных серебром	203
Литература	204
Предметный указатель	212

ПРЕДИСЛОВИЕ

С развитием промышленного производства активного угля в начале нашего столетия применение этого продукта неуклонно возрастает. В настоящее время активный уголь используется во многих процессах химической технологии. Кроме того, очистка отходящих газов и сточных вод основана главным образом на адсорбции активным углем. Только активный уголь позволяет удовлетворить постоянно возрастающие требования к чистоте нашей питьевой воды. Успешному развитию современной адсорбционной техники в значительной степени способствует постоянное повышение качества этого продукта, обусловленное усовершенствованием способов его производства. В ряде процессов промышленное применение активного угля стало возможным только после разработки соответствующих методов реактивации.

Последняя монография на немецком языке, посвященная активному углю, появилась 18 лет назад. Предлагаемая книга заполняет этот пробел, описывая развитие производства, применение и реактивацию активных углей за истекший период времени.

Мы благодарны всем фирмам, производящим оборудование и разрабатывающим технологические процессы, которые представили нам иллюстративный материал для оформления книги. Мы благодарим также доктора Офферманса за совет написать эту книгу. Большую поддержку оказала нам фирма Degussa AG во Франкфурте-на-Майне, предоставив возможность пользоваться литературой и оказывая существенную помощь в подготовке графического материала.

Хойзенштамм-Рембрюккен унд Ханау, декабрь 1979.
Хартмут фон Кинле, Эрих Бадер.

1. ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Адсорбционную способность древесных углей впервые заметили в конце 18 века. Так, в 1773 г. химик из Штральзунда, Карл Шееле сообщал об адсорбции газов на древесном угле. Через несколько лет, в 1785 г., Ловиц установил, что древесный уголь может обесцвечивать определенные жидкости. Это открытие привело к первому промышленному применению древесного угля на английском сахаро-рафинадном заводе в 1794 г. После установления блокады на континенте в 1808 г. один из французских заводов также использовал древесный уголь для осветления сахарных сиропов.

В 1811 г. во время опытов с приготовлением черного сапожного крема Фигье заметил обесцвечивающую способность костяного угля. Благодаря опубликованию этого открытия костяной уголь нашел впоследствии широкое применение в сахарной промышленности. Поскольку костяной уголь можно реактивировать прокаливанием, производство на основе древесного угля не получило дальнейшего развития. Тем не менее, в 1850 г. была предпринята попытка приготовить обесцвечивающие угли обработкой древесных опилок карбонатом магния [1] и торфа водяным паром [2], однако эти продукты не выдерживали конкуренции с костяным углем. Крованой уголь сильного осветляющего действия, открытый де Бюсси в 1828 г., также не изменил этого положения.

Только появление двух патентов Острейко в 1900—1901 гг. открыло путь современной технологии производства активных углей. Предмет изобретения одного патента составляло нагревание растительного материала с хлоридами металлов, а во втором [3] описано активирование древесного угля диоксидом углерода и водяным паром при нагревании до слабо-красного каления.

В 1909 г. на химических заводах в Ратиборе (Силезия) по патенту Острейко была выпущена первая промышленная партия порошкового угля эпонит. В 1911 г. за ним последовали норит и пурит — торфяные угли, активированные водяным паром. Химическое активирование древесных опилок хлоридом цинка [4] впервые осуществили на Австрийском объединении химической и металлургической продукции в Ауссиге (в 1914 г.) и на фабриках красителей Байера (в 1915 г.) для производства карборафина. Эти порошковые угли использовались в ос-

новном в качестве осветляющих в химической и сахарной промышленности.

Во время первой мировой войны был впервые применен активный уголь из скорлупы кокосового ореха в качестве адсорбента в противогазных масках. Благодаря этому опыту и разработке в середине 30-х годов технологии производства гранулированных углей типа суперсорбон и бензосорбон активные угли нашли применение в адсорбции газов и паров. Возможность извлечения бензола из светильного газа и другие рекуперационные процессы сыграли решающую роль в расширении областей применения активных углей. В настоящее время мировое производство активного угля составляет примерно 300 тыс. т/год (1977 г.), из которых примерно треть выпускается в Северной Америке и Европе [5].

2. СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

2.1. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА. ПОРИСТОСТЬ

В первые десятилетия нашего века активный уголь обычно принимали за аморфную разновидность углерода. Хотя электронные микрофотографии позволяют различать рыхлую структуру, состоящую из мельчайших углеродных частиц размером около 3 нм, только рентгеноструктурный анализ Гофманна [1, 2] впервые показал, что эти частицы представляют собой кристаллиты размерами 1—3 нм. Поэтому в настоящее время активный уголь относят к группе микрокристаллических разновидностей углерода. Хотя графитовые кристаллиты состоят из плоскостей протяженностью 2—3 нм, образованных шестичленными кольцами, типичная для графита ориентация отдельных плоскостей решетки относительно друг друга нарушена. Это означает, что в активных углях слои беспорядочно сдвинуты относительно друг друга и не совпадают в направлении, перпендикулярном плоскости слоев (рис. 2.1). Расстояние между слоями больше, чем у графита (0,3354 нм) и составляет от 0,344 до 0,365 нм. Диаметр заключенного в одной плоскости строительного элемента составляет 2,0—2,5 нм, а иногда и больше. Высота пачки слоев равна 1,0—1,3 нм. Таким образом, графитовые кристаллиты в активном угле содержат 3—4 параллельных углеродных слоя.

Химическим подтверждением графитной структуры активных углей является возможность образования соединений внедрения; так, Фреденхагену [3] удалось получить соединения щелочного металла с графитом, а Руфф [4] получил фторированный графит.

Вследствие присутствия упорядоченной графитной структуры активные угли обычно характеризуются заметной электрической проводимостью. Отчасти она зависит от температуры

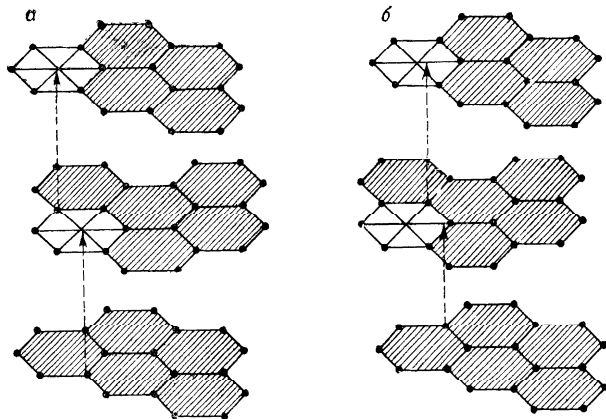


Рис. 2.1. Структура графитовых слоев:

a — упорядоченная структура в графите; *б* — неупорядоченная структура в микрокристаллическом углероде (активном угле).

активирования и возрастает при высоких температурах, так как при этом удаляются действующие в качестве изоляторов поверхностные кислородные соединения (см. раздел 2.2) и образуются более крупные элементарные кристаллиты [5].

Ниже показано влияние продолжительности τ и температуры прокаливания t на удельное объемное электрическое сопротивление ρ древесного угля (букового ретортного):

t , °C	—	3	3	3	18
τ , °C	—	500	550	600	600
ρ_v , Ом·см	$> 10^6$	$> 10^6$	$5,5 \cdot 10^5$	3,82	44
t , °C	3	18	3	18	3
τ , °C	700	700	800	800	900
ρ_v , Ом·см	0,75	0,19	0,27	0,12	0,11

При высоких температурах, соответствующих температурам получения активного угля, удельное сопротивление на много порядков ниже чем при 400—500 °C. Прокаленные образцы измельчались в порошок и испытывались под давлением 18 МПа в виде прессованных изделий.

Кроме графитовых кристаллитов активные угли содержат, по данным рентгеновского анализа Райли [6], от одной до двух третей аморфного углерода; наряду с этим присутствуют гетероатомы, в частности, кислород. В углях, полученных из сырья, богатого кислородом, содержание последнего также очень высокое.

Неоднородная масса, состоящая из кристаллитов графита и аморфного углерода, обуславливает необычную структуру активных углей. Между отдельными частицами появляются щели и трещины (поры) шириной порядка 10^{-10} — 10^{-8} м. Эти промежуточные поры прежде называли «микропорами» [7], а большие полости с диаметром до 1 мкм — «макропорами». Через эту систему пор осуществляется массопередача во всех процессах, протекающих на внутренней поверхности углеродсодержащего материала. Полости, не сообщающиеся с внешней поверхностью, называются «криптопорами». С точки зрения адсорбционной практики они не имеют никакого значения.

Принятое вначале деление на микро- и макропоры оказалось слишком грубым для описания адсорбционных процессов. Поэтому Дубинин [8] предложил следующую классификацию пор: микро-, переходные и макропоры. В соответствии с этим делением микропоры представляют собой тончайшие поры, которые заполняются адсорбтом при низких парциальных давлениях, еще до капиллярной конденсации (см. раздел 3.4). Переходными являются поры, в которых имеет место капиллярная конденсация, а макропоры имеют настолько большие радиусы, что явление капиллярной конденсации уже становится невозможным.

В настоящее время такая классификация — преимущественно ее аналитико-технические аспекты — приведена в соответствие с нормами Международного союза чистой и прикладной химии (IUPAC) [9]. Поры с диаметрами до 0,4 нм называются субмикропорами, поры с диаметрами в интервале 0,4—

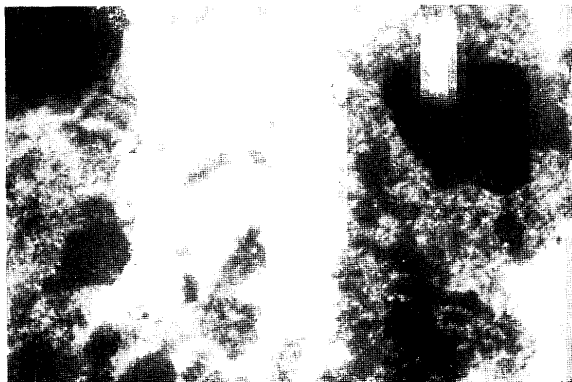


Рис. 2.2. Электронно-микроскопическая фотография активного угля (масштаб 50 000 : 1) (фотография Degussa AG).

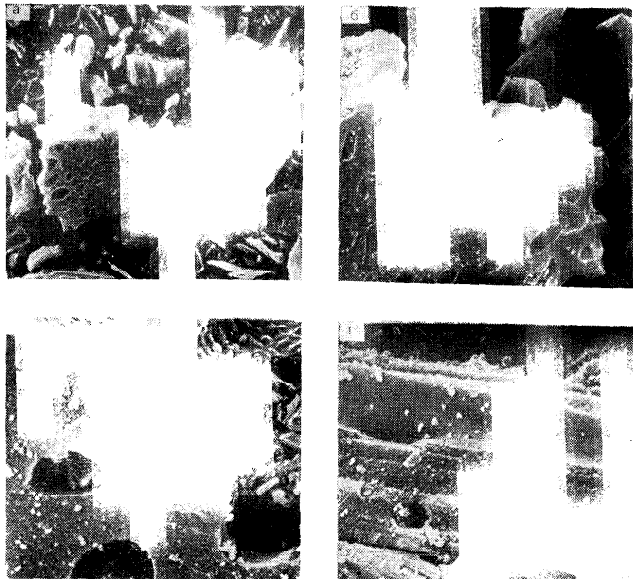


Рис. 2.3. Снимки, полученные с помощью растрового электронного микроскопа угля из древесины бука, активированного водяным паром в масштабе 1000 : 1 (а), 3000 : 1 (б), 10 000 : 1 (в), 10 000 : 1 (г).

2,0 нм — микропорами. Для пор с диаметрами от 2 до 50 нм предлагается название мезопоры, более крупные поры с диаметрами выше 50 нм называются макропорами.

Пользуясь представлениями о диаметрах или радиусах пор, которые следует рассматривать как эффективные параметры, можно допустить, что поры имеют только цилиндрическую форму. Однако в активных углях преобладают V-образные и щелевидные поры наряду с порами неправильной формы. В большинстве промышленных активных углей одновременно присутствуют поры различной формы. Кроме того, во многих исследованиях доказывается существование так называемых бутылкообразных пор с узкими входами, которые образуются, в частности, в классическом процессе хлорцинкового активирования.

Распределение пор по радиусам в отдельных активных углях может быть весьма различным. В соответствии с этим различают крупнопористые активные угли, которые, однако, всегда содержат тонкие поры, и тонкопористые активные угли,

которые кроме микропор могут включать и крупные поры. Ниже приведено типичное распределение пор в активных углях (объем пор в мл/г):

	Микропоры $D < 2$ нм	Мезопоры $D = 2 - 50$ нм	Макропоры $D > 50$ нм
Активные угли, крупнопористые	0,1—0,2	0,6—0,8	0,4
Активные угли, тонкопористые	0,6—0,8	0,1	0,3
Активный кокс	0,1	0,1	0,1
Углеродное молекулярное сито	0,25	0,05	0,1

Активный кокс является специфическим продуктом, отличающимся особенно однородным распределением микропор. Углеродные молекулярные сита до сих пор не нашли широкого применения в адсорбционной технике, очевидно, из-за своей высокой стоимости.

В настоящее время еще невозможно получить оптическое изображение системы микропор активных углей. Даже при чрезвычайно сильном увеличении электронно-микроскопические снимки, показанные на рис. 2.2, позволяют различать только поры с диаметром около 10 нм. Значительно меньшее увеличение дают снимки с помощью растрового электронного микроскопа, которые, однако, достаточно наглядно воспроизводят структуру поверхности частицы. На рис. 2.3 представлены снимки, полученные на древесном угле, активированном водяным паром. Еще отчетливо заметна структура растительных клеток, однако эти клеточные каналы нельзя смешивать с адсорбционными порами. Только на рис. 2,3, в и г увеличение до 1:10000 позволяет наблюдать макропоры с диаметрами 50—100 нм.

2.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ОКСИДЫ

2.2.1. Элементный анализ активных углей

При прокаливании активных углей на воздухе образуется более или менее значительный остаток, обычно называемый золой. Источником этих неорганических компонентов может служить исходный материал или оставшиеся после неполной отмывки активирующие добавки и катализаторы. Кроме того, элементный анализ показывает, что в углеродном скелете активного угля может присутствовать определенное количество инородных атомов. Ниже представлены данные типичного элементного анализа двух обеззоленных углей марок F и S:

	C, %	H, %	O, %	N, %
Активный уголь F	93,4	0,7	5,3	0,6
Активный уголь S	94,0	1,0	4,7	0,3

Исследованиями установлено, что эти инородные атомы химически связаны с углеродом. Из описания кристаллической

структуры, приведенного выше, следует, что пакеты слоев содержат по краям углеродные атомы, имеющие ненасыщенные химические связи. Вследствие такого энергетического состояния «активных центров», к которым относятся также и дефекты кристаллической решетки, уже при сравнительно низких температурах происходят реакции обмена с кислородом и водородом из окружающей атмосферы. Реактивность активного угля проявляется в его способности поглощать при контакте с определенными веществами, наряду с кислородом и водородом, также и другие гетероатомы. Так, в контакте с газовой фазой, содержащей элементарный хлор, активные угли образуют гомеополярные соединения углерода с хлором [10]; при нагревании органические хлорсодержащие соединения разлагаются. Описаны также активные угли [11], которые после определенных процессов обессеривания (например, процесс «Сульфрин», см. раздел 6.5.4) содержат несколько процентов химически связанной серы: обычная десорбция серы экстрагированием или нагреванием в этом случае невозможна, и только деструктивная гидрогенизация обеспечивает превращение серы в летучий сероводород.

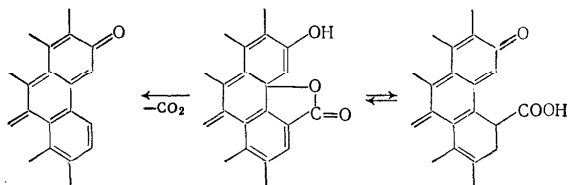
Кислородные комплексы микрокристаллического углерода, так называемые поверхностные оксиды, сильно влияют на полярные свойства углеродной поверхности и ее адсорбционную способность и поэтому привлекают постоянное внимание исследователей. Полярность поверхности активного угля, содержащей поверхностные кислородные соединения, обуславливает интенсивную адсорбцию паров воды из влажной газовой атмосферы, одновременно может замедляться поглощение других паров или газов. В жидкой фазе избирательная адсорбционная способность активных углей относительно различных полярных веществ зависит от этих поверхностных соединений. Следовательно, поверхностные кислородные соединения важны и с практической точки зрения.

2.2.2. Химический состав поверхностных оксидов

Впервые поверхностные оксиды с основной реакцией наблюдал Фрумкин [12]. Активные угли, прокаленные при 1000 °C в вакууме, поглощают кислород при комнатной температуре. В присутствии воды или водных растворов кислот нейтрализуется количество кислоты, эквивалентное поглощенному кислороду. Образовавшиеся в этих условиях поверхностные оксиды проявляют основной характер. Однако значительно чаще наблюдаются поверхностные оксиды с кислой реакцией, которые образуются при взаимодействии угля либо с кислородом при высокой температуре (300—500 °C), либо с окислителем — хлором, озоном или перманганатом калия — в водном растворе [13, 14]. Боему с сотрудниками [15] удалось методом постепен-

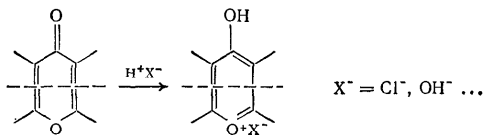
ного титрования в присутствии бикарбоната натрия, карбоната натрия, едкого натра и этилата натрия определить на поверхности угля функциональные группы разной кислотности. С помощью обменной реакции с диазометаном, этерификации метанолом и других реакций удалось определить химическую структуру этих функциональных групп. Установлены карбоксильные группы, гидроксильные группы лактонового типа, фенольные гидроксильные и карбонильные группы, которые часто присутствуют в эквивалентных количествах.

Гартен и Вайс [16] доказали присутствие хиноновых групп и развили представление об основных поверхностных оксидах как сопряженно связанных макромолекулярных системах, присутствующих на поверхности графитового кристаллита:



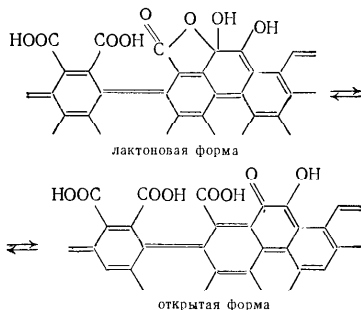
Эта модель ставилась под сомнение Пури, который исследовал выделение диоксида углерода из нейтрализованной формы угля [17].

С помощью отражательной УФ-спектроскопии Вебер и сотрудники [18] обнаружили присутствие дикарбоновых и хиноновых групп на поверхности сахарного угля, активированного кислородом и смесью кислорода с диоксидом углерода. Полярнографические измерения позволили установить также присутствие карбонильных, карбоксильных, лактоновых и хиноновых групп [19]. На основании этих исследований Боемом [15] были предложены следующие структуры основных *



* Штриховая линия означает, что карбонильная группа и группа пирронового типа связаны не единым бензольным кольцом, а через резонансную систему π -электронов по краям расположенных друг над другом графитовых плоскостей.

и кислотных поверхностных оксидов:



2.2.3. Свойства поверхностных оксидов

В процессе окисления обеззоленного активного угля кислородом с ростом температуры постепенно возрастает поглощение кислорода, сопровождающееся повышением способности активного угля нейтрализовать основания [20, 21]. Напротив, при постепенном нагревании окисленных углей в определенных температурных интервалах происходит выделение ди- или монооксида углерода, сопровождающееся восстановлением кислого характера поверхности. Пури [21] и Бартон [22] в многочисленных опытах показали присутствие определенных «комплексов», которые, в зависимости от продуктов разложения, получили название «СО-комплексов» или «СО₂-комплексов». Одновременное измерение кислотных свойств позволило, например, идентифицировать разлагающийся примерно при 200 °С СО₂-комплекс как одновалентную слабую кислоту. Наряду с химическими свойствами поверхности, характер и концентрация поверхностных оксидов влияют на адсорбционное поведение активных углей. Можно показать, что СО₂-комплекс определяет полярные свойства, которые повышают сорбционную способность относительно метанола. СО-комплекс способствует увеличению адсорбции бензола. Кислые поверхностные оксиды придают активному углю гидрофильные свойства, которые проявляются в повышенной способности поглощать пары воды при низких парциальных давлениях и увеличении теплоты смачивания водой [23]. При окислении активных углей в водном растворе хлором в условиях, типичных для дехлорирования сильно хлорированной воды, наблюдается определенное повышение концентрации кислых поверхностных оксидов, сопровождающееся снижением адсорбционной способности по отношению к различным органическим веществам [24]. Кюн и Зонтхаймер [25] исследовали 5 промышленных активных углей и

заметили изменение адсорбционных свойств после воздействия озоном или перманганатом калия в процессе водоподготовки. С повышением значения рН окисленных углей наблюдается снижение адсорбционной способности по отношению к фенолу, ацетилсалициловой кислоте и резорцину. Перманганат калия оказывает более вредное действие по сравнению с озоном.

Интересно отметить влияние солей, образованных щелочными или щелочноземельными металлами с кислотными поверхностными оксидами, на адсорбцию водяного пара. Если у окисленного сахарного угля нейтрализовать возможно большую часть ионов водорода (~ 440 мг-экв/100 г угля по отношению к исходным 675 мг-экв/100 г), то оказывается, что на поглощение водяного пара особенно сильно влияют соли щелочных металлов (табл. 2.1).

ТАБЛИЦА 2.1. Поглощение водяного пара (масс. %) сахарными углями, у которых кислые поверхностные оксиды нейтрализованы различными основаниями (по данным Пури [25])

Уголь	Относительное давление паров воды $p_r = p/p_0$					
	0,10	0,30	0,50	0,70	0,90	0,99
Исходный уголь	2,6	5,3	9,7	12,2	18,7	27,6
Ba-Уголь (426 мг-экв Ba/100 г угля)	7,1	9,8	13,2	16,2	23,6	33,6
Ca-Уголь (411 мг-экв Ca/100 г угля)	7,5	9,4	12,2	15,8	25,2	36,2
Mg-Уголь (409 мг-экв Mg/100 г угля)	9,3	11,4	14,1	17,6	27,6	37,8
Na-Уголь (449 мг-экв Na/100 г угля)	11,0	12,4	17,0	22,7	36,9	76,9
Li-Уголь (439 мг-экв Li/100 г угля)	11,0	14,3	20,0	26,7	45,9	80,6

2.2.4. Серусодержащие поверхностные соединения

Обеззоленные активные угли поглощают различные количества серы при нагревании в присутствии элементарной серы и различных ее соединений, например, сероводорода, сероуглерода или диоксида серы [26]. При этом сероводород поглощается в меньших количествах в сравнении с другими реагентами. Также отмечается определенная зависимость поглощения серы от содержания кислорода и особенно водорода в исходном угле. Вероятно, поглощенная сера входит в состав присутствующих на поверхности оксидов, причем в результате обменной реакции с SO_2 образуются преимущественно сульфоновые и сульфоксидные группы. В присутствии серы и сероводорода образуются сульфидные и гидросульфидные группы. При этом известно, что такие содержащие серу активные угли способствуют катализируемой сульфидными ионами реакции замещения азидов на иод с образованием иодида и азота. На прокаленных, свободных от кислорода и водорода активных углях сера образует $\text{C}-\text{S}-\text{C}$ -группы на ненасыщенных центрах решетки.

Это ведет к заметному сужению пор, на что указывают изотермы адсорбции паров воды, бензола или метанола.

В определенных технических процессах, например в процессе «Сульфрин», описанные выше эффекты приобретают практическое значение, так как соединения серы в большинстве случаев оказывают сильное вредное действие на свойства угля. Образование необратимых соединений серы и связанную с этим потерю активности угля можно предотвратить блокированием активных центров, например, щелочным силикатом [27].

3. АДСОРБЦИЯ

3.1. ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Концентрирование вещества на поверхности раздела фаз принято называть *сорбцией*. Если концентрирование происходит только на поверхности, процесс называется *адсорбцией*. Адсорбция на твердых телах может протекать из газовых фаз и жидких сред. При этом необходимо различать *физическую адсорбцию* и *хемосорбцию* (см. ниже). Если сорбируемые молекулы проникают в объем соседней фазы, мы говорим об *абсорбции*, например, при наводороживании некоторых металлов или растворении газов в жидкостях. Под *десорбцией* следует понимать процесс, обратный адсорбции.

В соответствии с постановлением IUPAC от 1972 г. адсорбирующее средство принято называть *адсорбентом*, а адсорбируемое вещество — *адсорбтивом*. В адсорбированном состоянии оно называется *адсорбтом*. Под *адсорбтом* подразумевается система адсорбент + адсорбт в целом (рис. 3.1).

3.2. ФИЗИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ. ХЕМОСОРБЦИЯ

Физическая адсорбция обусловлена в основном ван-дер-ваальсовыми силами. В этом процессе адсорбированное соединение не подвергается химическому изменению. Наряду с этим известен также процесс, обычно называемый хемосорбцией. Такой тип сорбционного процесса, подобно другим химическим превращениям, отличается большой энергией активации; при этом возникает химическая связь, изменяющая химическую природу сорбированной молекулы. В большинстве случаев при хемосорбции возникают более прочные связи, чем при физической адсорбции, хотя иногда возможно промежуточное явление — так называемая легко обратимая хемосорбция. Наряду с такими теоретическими различиями оба процесса имеют следующие характерные практические различия.

1. Физическая адсорбция вещества в значительной степени протекает в области температур, близких к точке кипения или несколько выше; хемосорбция происходит при температурах, значительно превышающих температуру кипения.

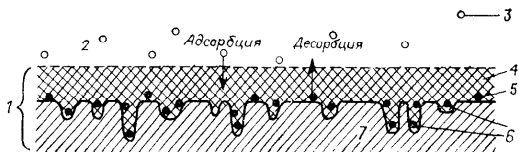


Рис. 3.1. Схема процесса адсорбции:

1 — адсорбат; 2 — газовая или жидкая фаза; 3 — адсорбтив; 4 — поверхностная пленка; 5 — адсорбт; 6 — активные центры; 7 — адсорбент.

2. Хемосорбция, требующая высокой энергии активации, зависит от температуры: чтобы процесс протекал с достаточной скоростью, необходима определенная минимальная температура. Физическая адсорбция, напротив, эффективнее протекает при низких температурах.

3. Хемосорбция — процесс специфический в основном для соединений, способных вступать в реакцию с твердым телом; физическая адсорбция, напротив, относительно неспецифична.

4. При физической адсорбции наблюдается положительный тепловой эффект, приближенно равный теплоте конденсации (т. е. нескольким кДж/моль). Теплота реакции в процессах хемосорбции заметно выше и составляет обычно 10—60 кДж/моль.

5. При физической адсорбции на поверхности адсорбента может образоваться несколько адсорбционных слоев (см. раздел 3.4). Хемосорбция протекает только с образованием моно-слоя; в этом случае массообмен незначителен.

3.3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ. ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ

Описание адсорбционных процессов, соответствующее современным научным представлениям, в основном сформулировано Поляни [1] как теория адсорбционного потенциала, а позднее развито Дубининым и сотрудниками [2, 3]. Уравнение Дубинина — Радушкевича (см. ниже) придало этой теории практическое значение.

Основное допущение потенциальной теории состоит в том, что на поверхности твердого тела действуют силы притяжения, в частности, так называемые дисперсионные силы, которые создают силовое поле (потенциальное поле). Эти силы, а следовательно, и потенциальное поле, действуют на коротких расстояниях. Действие различных сил ослабляется обратно пропорционально расстоянию в некоторой степени. Значение показателя степени приводится в табл. 3.1.

Область действия сил притяжения характеризуется так называемым адсорбционным потенциалом, который представляет собой работу, выполняемую силами адсорбции при переносе

ТАБЛИЦА 3.1. Силы адсорбционного взаимодействия [4]

Процесс	Сила	Коэффициент пропорциональности f
Физическая адсорбция	Кулоновское притяжение между заряженными частицами	$1/r^2$
	Силы притяжения между двумя диполями	$1/r^7$
	Силы притяжения между ионом и диполем	$1/r^5$
	Силы взаимодействия между нейтральными частицами (дисперсионные силы)	$1/r^7$
Хемосорбция	Обменные силы (гомеополярная химическая связь)	$1/r^{10} - 1/r^{13}$

частицы из окружающего газового пространства на поверхность или близко к ней. Этот термодинамический потенциал является наибольшим на поверхности твердого тела и с увеличением расстояния от поверхности быстро уменьшается. Адсорбция также возможна только в непосредственной близости к поверхности. Для однородной поверхности все точки, равноотстоящие от поверхности твердого тела, имеют одинаковый потенциал и расположены в одной эквипотенциальной плоскости. Каждая такая эквипотенциальная плоскость ограничивает определенный объем W_x и характеризуется собственным потенциалом E_x . Максимальный объем W_0 ограничен потенциальной плоскостью с потенциалом, равным нулю, только в этом объеме возможна адсорбция (рис. 3.2).

Поляни определил адсорбционный потенциал E как работу изотермического сжатия, которую необходимо выполнить, чтобы довести пар с равновесным давлением p_1 до давления пара сжатого адсорбта p_2 на данной эквипотенциальной поверхности:

$$E = RT \ln (p_2/p_1) \quad (3.1)$$

где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

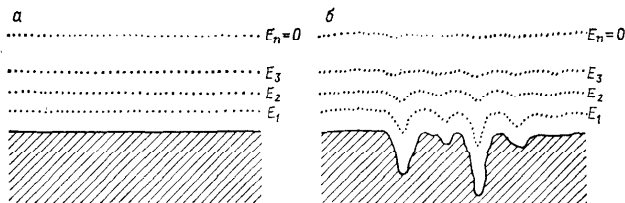
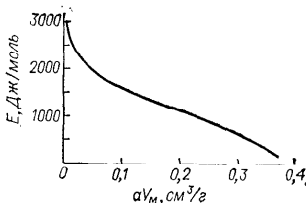


Рис. 3.2. Эквипотенциальная поверхность Поляни:

a — однородная поверхность; b — неоднородная поверхность.

Рис. 3.3. Характеристическая кривая адсорбции паров бензола на активном угле.



При температурах ниже критической температуры пара потенциал E представляет собой работу сжатия от равновесного давления p до давления насыщенных паров жидкости p_s при температуре окружающей среды:

$$E = RT \ln (p_s/p) \quad (3.2)$$

Если допустить, что адсорбция представляет собой переход газа в жидкое состояние, плотность адсорбированных паров можно выразить через плотность вещества в жидком состоянии при соответствующей температуре. Соответственно заполненный объем пор W можно вычислить из следующей зависимости:

$$W = G/\rho_T = aM/\rho_T = aV_M \quad (3.3)$$

где G — масса адсорбированного пара; ρ_T — плотность соответствующей жидкости при температуре T ; a — адсорбированное количество вещества, моль; M — молекулярная масса; V_M — мольный объем жидкости при температуре T .

Решающий толчок развитию потенциальной теории дали работы Дубинина и Радушкевича; определяя значения адсорбционного потенциала отдельных веществ в зависимости от степени заполнения адсорбционного пространства [уравнение (3.3)], они получили гауссовское распределение так называемых характеристических кривых (рис. 3.3) и вывели уравнение, описывающее эти кривые:

$$W = W_0 e^{-kE^2} \quad (3.4)$$

где k — константа.

Авторы рассматривали эти характеристические кривые как статистические кривые, которые описывают объем W как часть объема адсорбционного пространства W_0 , заполняющуюся адсорбтом при потенциале E .

Подставив уравнения (3.2) и (3.3) в выражение (3.4) и решая его для a , получаем:

$$a = (W_0/V_M) e^{-k[RT \ln (p_s/p)]^2} \quad (3.5)$$

Постоянную величину kR^2 можно заменить:

$$kR^2 = B/\beta^2 \quad (3.6)$$

где B — новая константа; β — так называемый коэффициент аффинности.

После преобразования

$$a = (W_0/V_M) e^{-B(T^2/\beta^2) [\ln (p_s/p)]^2} \quad (3.7)$$

получаем обычное уравнение Дубинина — Радушкевича в логарифмической форме:

$$\lg a = \lg (W_0/V_M) - 0.434B (T^2/\beta^2) [\lg (p_s/p)]^2 \quad (3.8)$$

где a — количество адсорбта, ммоль; W_0 — предельный объем адсорбционного пространства (рассчитывается из характеристической кривой); V_M — объем 1 ммоль вещества, в адсорбированном состоянии, см³; B — константа, которая рассчитывается подстановкой в уравнение (3.8) известных величин изотермы; p_s — давление насыщенных паров адсорбта при T ; p — парциальное давление адсорбтива в газовой фазе при T .

Уравнение (3.8) содержит два члена, из которых $\lg(W_0/V_M)$ выражает состояние максимальной адсорбции, а вычитаемый член включает параметры, обуславливающие снижение адсорбции. С помощью уравнения Дубинина по изотерме, измеренной для определенной системы адсорбент — адсорбтив, можно рассчитать ход кривых для всех других температур. Кроме того, зная мольный объем давление паров и коэффициенты аффинности других паров, можно рассчитать изотермы адсорбции этих паров на данном угле. Значение безразмерного коэффициента аффинности β в первом приближении не зависит от температуры. Его можно взять для многих паров из литературных источников [5, 6], причем в качестве стандартного адсорбтива обычно выбирают бензол:

	β		β
Бензол	1,00	Бутан	0,90
Метанол	0,40	Циклогексан	1,04
Этанол	0,61	Пентан	1,12
Дихлорметан	0,66	Толуол	1,25
Хлорэтан	0,76	Хлорпикрин	1,28
Пропан	0,78	Гексан	1,35
Хлороформ	0,86	Гептан	1,59
Ацетон	0,88		

Следует отметить, что уравнение (3.8) в приведенной форме можно применять только для адсорбентов I структурного типа (см. раздел 3.5.1), к которому, однако, относится большинство газоадсорбционных углей. Для адсорбентов II структурного типа, а также при температурах выше критической необходимы поправки или соответствующие модификации уравнения, усложняющие его применение. Следует также заметить, что уравнение Дубинина — Радушкевича справедливо только для парциальных давлений ниже давлений капиллярной конденсации (см. раздел 3.4).

Несмотря на весьма привлекательные возможности уравнение (3.8) до сих пор не получило широкого распространения, поскольку на практике приходится иметь дело почти исключительно с адсорбцией смесей.

3.4. КАПИЛЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

Если проследить за увеличением сорбционной емкости активного угля по отношению к пару с ростом парциального давления пара до насыщения, то в области относительного насыщения выше 30 % можно наблюдать сильное увеличение поглощения паров. Напротив, при постепенной десорбции с пони-

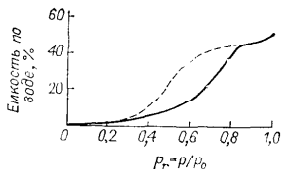
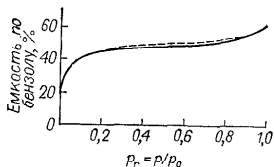


Рис. 3.4. Петли гистерезиса:

— — — десорбция; — адсорбция.

жением парциального давления получаем десорбционную ветвь, которая в определенной области характеризуется более высоким поглощением, чем адсорбционная ветвь. Такое явление называется *гистерезисом* (рис. 3.4).

Явление гистерезиса можно объяснить, с одной стороны, пористой структурой активных углей, а с другой — поведением конденсированного пара. При низких парциальных давлениях поверхность угля покрывается адсорбированным слоем прежде всего в местах с наиболее высокой плотностью энергии и с повышением парциального давления образуется мономолекулярное покрытие (в статическом смысле). Фактически еще до завершения полного покрытия на поверхности угля происходит локализованная полимолекулярная адсорбция — появляются плоские «лужицы». В узких порах с диаметром порядка четырех диаметров молекулы пара с увеличением толщины слоя адсорбата образуется жидкий мениск. Поскольку все органические жидкости смачивают активный уголь, образуется вогнутый жидкий мениск. Действующие на поверхности этого мениска силы стягивания приводят к снижению давления паров по сравнению с плоской поверхностью. Поэтому капиллярная конденсация происходит в порах еще до того, как будет достигнуто давление насыщения вне пористой системы. По тем же причинам во второй части описанного выше эксперимента снижение давления паров сопровождается замедленной десорбцией и появлением вышеупомянутого гистерезиса. Для описания гистерезиса наряду с другими моделями часто используется так называемая теория бутылкообразных пор [7]. Согласно этой теории сорбенты, характеризующиеся гистерезисными петлями, содержат поры с узкими входами. Конденсация при адсорбции происходит в порах с наибольшим диаметром — в полости «бутылки». Десорбция лимитируется диаметром узких горл бутылок; таким образом процесс десорбции, соответствующий адсорбции, возможен только при более низком парциальном давлении. По виду и ширине петли гистерезиса можно сделать заключение о форме пор [8, 9].

Количественная зависимость между снижением давления в сорбирующих порах и их диаметром впервые сформулирована Кельвином [10]:

$$RT \ln (p/p_s) = 2\sigma \cos \theta V_{M/r} \quad (3.9)$$

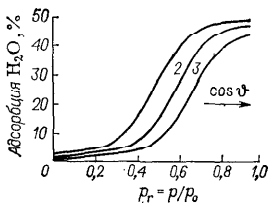


Рис. 3.5. Зависимость изотермы адсорбции паров воды от угла смачивания (гидрофобности) угля: 1 — окисленный уголь; 2 — необработанный уголь; 3 — прокаленный уголь.

где p — давление пара в капилляре; p_s — давление насыщенного пара при температуре опыта; σ — поверхностное натяжение чистой жидкости; V_M — мольный объем жидкости; θ — угол смачивания поверхности угля исследуемой жидкостью.

Решая это уравнение для r , можно рассчитать распределение пор по размерам, используя изотерму адсорбции или десорбции любого пара, например азота, воды или бензола при температуре, близкой к точке кипения [11]:

$$r = 2\sigma \cos \theta V_M / RT \ln (p/p_s) \quad (3.10)$$

Во многих случаях возникают трудности при определении угла смачивания θ , который для различных паров зависит от вида и количества кислородных соединений на поверхности угля. Влияние угла θ на изотерму адсорбции паров воды показано на рис. 3.5, при этом изотерма измерялась на свежепрокаленном, необработанном и покрытом поверхностными оксидами активном угле.

3.5. ИЗОТЕРМЫ АДсорбЦИИ

3.5.1. Общие сведения

Для практического применения адсорбционного процесса способность адсорбента поглощать определенный адсорбтив, так называемая *адсорбционная способность*, имеет решающее значение. Поэтому экспериментально определяется равновесная адсорбционная емкость при постоянной температуре как функция равновесной концентрации и соответственно парциального давления. Графическое изображение этой зависимости называется *изотермой адсорбции*. Для отдельных случаев представляет интерес также *изобара адсорбции*, т. е. температурная зависимость адсорбции при постоянном парциальном давлении (концентрации).

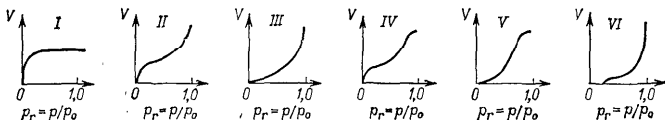


Рис. 3.6. Классификация изотерм адсорбции по Брунауэру: V — адсорбированный объем.

рис. 3.7. Сравнение изотерм адсорбции паров воды и четыреххлористого углерода на активном угле:

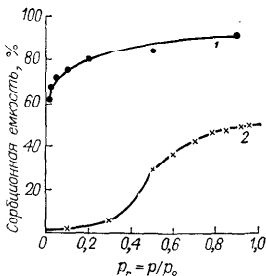
1 — четыреххлористый углерод (тип I); 2 — вода (тип V).

Изостерой адсорбции называется температурная зависимость парциального давления адсорбтива при постоянной адсорбции; в отдельных случаях она также представляет интерес для практики применения активного угля.

В соответствии с эмпирической классификацией, впервые предложенной Брунауэром [12], различают несколько основных типов изотерм адсорбции в зависимости от их вида (рис. 3.6).

Классическая систематизация Брунауэра вначале содержала только типы I — V; кроме них в настоящее время принято включать в качестве самостоятельного типа VI форму изотермы, предложенную Пиэрсом [13].

Для практического использования в адсорбционной технике представляют интерес преимущественно типы I, II и IV, поскольку при подобных видах изотерм достигаются высокие сорбционные емкости при низких концентрациях. В этих случаях обычно говорят о «благоприятных» изотермах. Следует однако подчеркнуть, что тип изотерм определяется не только адсорбентом, во многом он зависит от соответствующей системы адсорбент — адсорбтив. Например, один и тот же активный уголь можно отнести к типу I по адсорбции четыреххлористого углерода и к типу V по адсорбции паров воды (рис. 3.7).



3.5.2. Изотерма Фрейндлиха

В последние десятилетия не было недостатка в попытках дать математическое описание экспериментальных изотерм адсорбции. Простейшее описание, из-за формального подобия закону Генри для растворимости газа в жидкостях названное изотермой адсорбции Генри, имеет вид:

$$V = kp \quad (3.11)$$

где V — объем адсорбированного газа; k — константа; p — равновесное давление.

Эта формула справедлива только при низком давлении, при котором поведение газов близко к идеальному.

Формула Фрейндлиха, предложенная для описания адсорбционного процесса

$$V = kp^{1/n} \quad (3.12)$$

использует наряду с константой k , зависящей в основном от температуры и поверхности адсорбента, также константу n ,

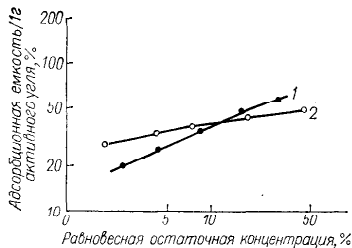


Рис. 3.8. Сравнение изотерм Фрейндлиха для двух активных углей:

1 — активный уголь F; 2 — активный уголь E.

являющуюся функцией температуры и всегда превышающую единицу.

Уравнение изотермы Фрейндлиха получено вначале эмпирически. Однако его можно вывести и теоретически. Широкое практиче-

ское применение оно находит преимущественно для описания адсорбции из разбавленных водных растворов. В этом случае в уравнении (3.12) объем адсорбированного газа заменяется на адсорбированное количество вещества X , отнесенное к навеске адсорбента M . Вместо парциального давления p используется равновесная концентрация C ;

$$X/M = kC^{1/n} \quad (3.13)$$

в линейной форме:

$$\lg (X/M) = \lg k + (\lg C)/n \quad (3.14)$$

Это уравнение дает в логарифмических координатах прямую линию, которая позволяет точно описать экспериментальные результаты. Однако главным образом в области высоких концентраций наблюдаются отклонения, не позволяющие использовать форму уравнения в первоначальном виде.

По стандарту ASTM D 2355—65 изотерма Фрейндлиха используется для сравнения и оценки порошковых углей (рис. 3.8).

3.5.3. Изотерма Лэнгмюра

Лэнгмюр вывел уравнение изотермы адсорбции при допущении, что на любом участке поверхности взаимодействие между адсорбтом и адсорбентом имеет одинаковый характер

$$V = V_{\text{моно}}kp/(1 + kp) \quad (3.15)$$

где V — объем адсорбированного газа; $V_{\text{моно}}$ — объем газа, необходимый для образования мономолекулярного покрытия на поверхности адсорбента; p — парциальное давление; k — константа.

Это уравнение не учитывает взаимодействия молекул адсорбата друг с другом.

При очень низких значениях p произведение kp в знаменателе мало по сравнению с единицей, при этом адсорбция будет пропорциональна kp :

$$V = V_{\text{моно}}kp \quad (3.16)$$

При высоких парциальных давлениях единиц в выражении (3.15) можно пренебречь, тогда

$$V = V_{\text{моно}} \quad (3.17)$$

Это равенство является границей применимости уравнения Лэнгмюра, которое в основном применяется для описания адсорбции газа на микропористых сорбентах, в которых по пространственным причинам возможна только низкая степень покрытия.

Преобразованная форма уравнения (3.15)

$$p/V = 1/V_{\text{моно}}k + p/V_{\text{моно}} \quad (3.18)$$

используется для описания процессов адсорбции по изотерме I типа в координатах p/V как функция p (см. раздел 3.5.1). В пределах применимости уравнения Лэнгмюра получают прямую с наклоном $1/V_{\text{моно}}$ и отрезком $1/V_{\text{моно}}k$ по оси p/V . Экспериментальное определение величин $V_{\text{моно}}$ позволяет при известных значениях посадочной площадки молекул адсорбтива определить площадь поверхности адсорбента.

3.5.4. Изотерма БЭТ

Чтобы использовать уравнение Лэнгмюра для других типов изотерм и соответственно областей более высоких концентраций, Брунауэр, Эмметт и Теллер [14] разработали модель, в которой первый адсорбционный слой подчиняется закономерностям, установленным Лэнгмюром. Однако при взаимодействии молекул адсорбата между собой становится возможной полимолекулярная адсорбция; при этом адсорбированный слой обладает свойствами жидкости. При давлении насыщенных паров возможно также образование бесконечно большого числа слоев, определяемого лишь объемом адсорбирующих пор. Для практического применения существует следующая форма так называемого уравнения БЭТ:

$$\frac{p/p_s}{V(1 - p/p_s)} = \frac{1}{V_{\text{моно}}C} + \frac{C - 1}{V_{\text{моно}}C} (p/p_s) \quad (3.19)$$

где C — константа, содержащая энтальпию адсорбции.

Графическое изображение дается в так называемых координатах БЭТ: p/p_s и $p/p_s/V(1 - p/p_s)$; $(C - 1)/(V_{\text{моно}}C)$ — наклон прямой; так как C имеет довольно высокие значения, то при $(C - 1)/C \approx 1$ наклон прямой будет равен $1/V_{\text{моно}}$ (см. раздел 5.4.1). На ординате получают значение $1/(V_{\text{моно}}C)$. В таком виде уравнение БЭТ применимо только для однородных поверхностей и в областях ниже капиллярной конденсации, т. е. ниже $p/p_s = 0,3 \div 0,35$. Однако после различных преобразований пределы применимости уравнения БЭТ были расширены. Тем не менее, его форма чрезвычайно громоздка.

Для практики адсорбции уравнение изотермы БЭТ не столь уж важно; исключения составляют случаи определения поверхности БЭТ, которая вычисляется различными расчетными методами, основанными на уравнении (3.19), и в настоящее время повсеместно используется в адсорбционной технике.

На практике широкое применение находят расчетные методы потенциальной теории адсорбции. Это обусловлено тем, что с помощью уравнения Дубинина — Радускевича по стандартной изотерме при известном коэффициенте аффинности можно рассчитать изотерму адсорбции и распределение размеров пор для любого пара или газа.

3.6. МАССОПЕРЕДАЧА В АДсорбЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ. ДИФфуЗИЯ

В предшествующем разделе обсуждались изотермы адсорбции, отражающие состояние после установления равновесия. Тем не менее, в адсорбционном процессе можно выделить, кроме собственно адсорбции, стадию переноса вещества — диффузии молекул адсорбтива. Установление адсорбционного равновесия в непосредственной близости к поверхности адсорбента требует незначительного времени по сравнению с процессом диффузии [15]. Поэтому для кинетического подхода механизм диффузии имеет большое значение.

Первая ступень адсорбционного процесса представляет собой перенос молекул адсорбтива через газовую или жидкую среду, окружающую адсорбент. Обычно в адсорбционной технике это достигается принудительным пропусканием рабочей среды через слой угля или, как, например, при использовании порошкового активного угля, сокращением диффузионных путей перемешивания фаз. Однако в процессе адсорбции в статических условиях стадия диффузии является лимитирующей.

В непосредственной близости к адсорбенту молекула адсорбтива должна преодолеть окружающую зерно активного угля граничную пленку — так называемая диффузия в пленке. В частности, в жидкости этот процесс контролирует начальную стадию процесса адсорбции. Только для относительно мелких молекул адсорбтива диффузия через пленку остается фактором, контролирующим кинетику в продолжении всего процесса адсорбции, так как подключающиеся в дальнейшем механизмы переноса играют лишь второстепенную роль. Экспериментальные и теоретические исследования этого вида диффузии выполнены Хайлем [16] и Шпаном [17]. Скорость диффузии в пленке определяется градиентом концентрации в граничной пленке. Достаточно высокие скорости потока способствуют образованию тонкой граничной пленки, а следовательно, сокращению времени диффузии в пленке.

После преодоления граничной пленки следует массоперенос в сообщающихся с поверхностью макро- и мезопорах. Диффу-

зия в этих порах мало отличается от свободной молекулярной диффузии в газе или в жидкости, заполняющей поры. Поскольку сечение этих пор во много раз превышает диаметр молекул адсорбтива, столкновения со стенками пор, замедляющие перенос, имеют второстепенное значение. В процессе внутренней диффузии, обусловленной градиентом концентраций, устанавливается адсорбционное равновесие между концентрацией вещества на поверхности зерна и на внутренней поверхности пор. В жидкостях диффузия в порах через некоторое время ($\sim 0,5$ ч) становится ничтожно малой, так как с проникновением молекул адсорбтива в тонкие микропоры их подвижность заметно снижается в результате столкновения со стенками пор. Для такого вида диффузии характерна зависимость коэффициента диффузии от радиуса пор; по имени описавшего ее ученого она называется кнудсеновской диффузией. Параллельно диффузии в порах и кнудсеновской диффузии протекает так называемая поверхностная диффузия, когда молекула адсорбтива диффундирует вдоль стенок поры и не десорбируется с них. В микропорах, имеющих диаметры, соизмеримые с размерами молекул адсорбтива, такой вид диффузии является единственным транспортным механизмом. После заполнения макро- и мезопор поверхностная диффузия становится процессом, контролирующим скорость адсорбции.

Скорость диффузии зависит от градиента концентраций адсорбата на поверхности. Медленно протекающая поверхностная диффузия является причиной часто наблюдаемого явления, когда отработанный слой адсорбента после определенного перерыва («отдыха») вновь начинает поглощать. Это наблюдается в процессе перколяции водных растворов.

3.7. ПРОЦЕСС ДИНАМИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ В СЛОЯХ АКТИВНОГО УГЛЯ

Для расчета параметров адсорбционных аппаратов большой интерес представляет протекание процесса адсорбции во времени. В большинстве случаев — независимо от механизмов диффузии, описанных выше, — исследуется только общая зависимость снижения концентрации от времени и влияние рабочих параметров динамического процесса. Основой для решения этой задачи применительно к жидкой и газовой фазам служит модель «длины неиспользованного слоя» (модель LUB — Länge des unbenutzten Bettes), впервые предложенная Коллинзом [18]. В соответствии с этой моделью (рис. 3.9) слой активного угля делится на 3 части: в первой части, на входе в слой, имеет место равновесная адсорбция, т. е. достигается максимальное насыщение в равновесии с исходной концентрацией C_0 . Далее, в направлении потока за ней непосредственно следует так называемая зона массопередачи (MUZ); замыкает слой последняя, еще не насыщенная адсорбтивом часть. Харак-

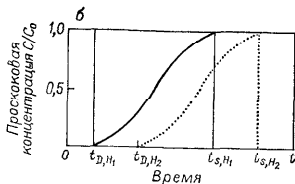
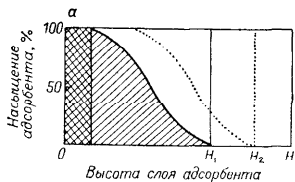


Рис. 3.9. Модель LUB:

а — зона массопередачи; б — выходная кривая.

терное для адсорбционного процесса поглощение адсорбтива осуществляется в зоне массопередачи.

В процессе адсорбции адсорбционная зона перемещается в направлении потока по слою адсорбента пока ее фронт не достигнет выхода из слоя. В этот момент происходит проскок. При последующем продвижении зоны массопередачи проскоковая концентрация возрастает до тех пор, пока концентрация на выходе из слоя C не станет равной начальной концентрации C_0 . Адсорбционный слой насыщается в равновесии с начальной концентрацией. Однако на практике такое насыщение одноступенчатого адсорбера не допускается, так как процесс насыщения прекращается при достижении определенной проскоковой концентрации.

Длина зоны массопередачи является решающим критерием для расчета адсорбционного аппарата, так как для эффективного адсорбционного процесса необходимо, чтобы адсорбционная зона находилась в слое. Кроме того, отношение этого работающего слоя к общей длине угольной шихты определяет степень использования последней, и поэтому знание длины и скорости продвижения зоны массопередачи очень важно для практики.

Наиболее надежным способом определения этих параметров является деление адсорбционного слоя на 2—3 части и определение соответствующих выходных кривых за этими участками слоя. По времени, которое необходимо для прохождения этих участков соответствующими точками на выходных кривых, можно рассчитать скорость продвижения зоны массопередачи. Поскольку на практике, особенно в водных системах, иногда наблюдаются сильно растянутые зоны массопередачи, времена проскока, соответствующие концентрациям $C/C_0 \geq 0,9$ и $C/C_0 \leq 0,1$, часто значительно расходятся.

Аналитическое определение скорости продвижения зоны массопередачи осложняется также возможными колебаниями значений C_0 . Поэтому перемещение зоны массопередачи принято контролировать по точке, в которой $C/C_0 = 0,5$.

Скорость продвижения зоны массопередачи $U_{\text{мюз}}$ описывается формулой:

$$U_{\text{мюз}} = (H_2 - H_1) / (t_{50, H_1} - t_{50, H_2}) \quad (3.20)$$

Рис. 3.10. Изменение зон массопередачи в зависимости от времени работы слоя:

а — постоянная форма; б — пропорциональная форма.

где H_1 — длина слоя на участке 1; H_2 — общая длина слоя участков 1 и 2; t_{s, n_i} — время до выхода точки с $C/C_0 = 0,5$ за соответствующим участком слоя.

Длину зоны массопередачи L_{MOZ} можно рассчитать следующим образом:

$$L_{MOZ} = (H_2 - H_1) (t_{s, n_i} - t_{D, n_i}) / (t_{s, H_1} - t_{s, H_2}) \quad (3.21)$$

где t_{s, n_i} — время до насыщения ($C/C_0 = 1$ за слоем H_i); t_{D, n_i} — время до первого проскока за слоем H_i .

Эти закономерности, естественно, выполняются при условии постоянной скорости продвижения и так называемой «постоянной» формы адсорбционной зоны [19]. Однако процессы поглощения многих содержащихся в воде органических веществ характеризуются «пропорциональной» формой зоны массопередачи, т. е. эта форма меняется как функция времени работы адсорбера (рис. 3.10). Так, процесс поглощения органических соединений хлора в воде, используемой для получения питьевой воды, отличается постоянной формой адсорбционной зоны [20], тогда как для обычных органических веществ, содержащихся в воде, характерна пропорциональная форма адсорбционной зоны.

Многочисленные процессы динамической адсорбции на активных углях преследовали цель оптимизировать параметры адсорбционного слоя посредством изменения условий процесса и соответственно длины адсорбционной зоны. Как видно из рис. 3.6, скорость адсорбционных процессов определяется различными механизмами адсорбции. Поэтому вполне очевидно, что скорость адсорбции, выражаемая как время достижения половинной концентрации t^* , зависит от размера зерен адсорбента [21]:

$$t = ar^n \quad (3.22)$$

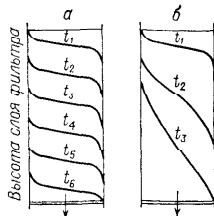
где a — константа; r — радиус зерна; n — константа, теоретически равная 2.

Зависимость длины зоны массопередачи от размера зерна (цилиндрических гранул) можно показать на серии опытов, результаты которых представлены ниже [22]:

Диаметр зерен, мм	0,8	1,2	1,5	2,5	4,0
Время до проскока t_D , мин	75	60	35	18	5

В динамическую трубку засыпаются равные навески цилиндрических угольных гранул, имеющих одинаковое распределение пор и равную площадь поверхности, но различающихся по

* t — время уменьшения концентрации раствора до половины исходного значения.



диаметру. Через слой угля пропускается поток воздуха, содержащий 50 г/м³ хлорпикрина, и определяется время защитного действия, т. е. время до появления проскока. С увеличением диаметра зерен сокращается время до проскока, что вызвано увеличением длины зоны массопередачи. Кроме размера зерен на длину зоны массопередачи существенно влияет линейная скорость потока. Ниже представлены величины, рассчитанные с помощью уравнения (3.21) из опытных данных для потока сухого воздуха, содержащего 12 г/м³ тетрахлорэтилена [22]:

Диаметр зерен, мм	1,5	2,5	4,0
Длина зоны массопередачи, см, при скорости потока воздуха			
10 см/с	—	—	8
20 см/с	2,5	6,0	13
30 см/с	5,0	7,5	16

Наряду с экспериментальным определением длины адсорбционной зоны $L_{м\ddot{u}z}$ можно рассчитать по формуле Михаэльса [23, 24]: в этом случае необходимо экспериментально определить только время до проскока и насыщения; кроме этого, следует определить степень отработки угля в адсорбционной зоне.

$$L_{м\ddot{u}z} = (t_s - t_D) H / [F(t_s - t_D) + t_D] \quad (3.23)$$

где t_s — время до насыщения; t_D — время до первого проскока; H — высота слоя угля; F — степень использования адсорбента в зоне массопередачи, которую можно рассчитать по форме выходной кривой (в большинстве случаев $F \approx 0,5$).

Во всех экспериментах с короткими слоями активного угля обычно можно наблюдать явление мгновенного проскока в лобовом слое (так называемой мертвой зоне). По всей длине пихты за лобовым слоем концентрация медленно возрастает от нулевой до C_0 , тогда как лобовой слой мгновенно насыщается до максимальной концентрации C_0 . В результате имеет место заполнение крупных пор до того, как станет возможным использование объема микропор.

Модель длины неиспользованного слоя особенно подходит для расчетов газoadсорбционных процессов, поскольку она не зависит от размеров адсорберов; это обстоятельство позволяет легко перенести результаты лабораторных испытаний на промышленные аппараты. Этот метод можно использовать также и для жидкофазных процессов, несмотря на трудности, связанные с вытеснительным режимом процессов [25].

4. ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

4.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Активные угли получают из разнообразного углеродсодержащего сырья в некарбонизованном виде или в форме углей и коксов. Основной принцип активирования состоит в том, что

углеродсодержащий материал подвергается селективной термической обработке в соответствующих условиях, в результате которой образуются многочисленные поры, щели и трещины и увеличивается площадь поверхности пор на единицу массы. В технике используются химические и парогазовые способы активирования.

При химическом активировании в качестве исходного сырья используются в основном некарбонизованные продукты (например, древесные опилки, торф), смесь которых с неорганическими активирующими агентами подвергается высокотемпературной обработке. К активирующим агентам относятся в первую очередь обезвоживающие вещества: хлорид цинка и фосфорная кислота.

Исходным сырьем для парогазового активирования служат обычно карбонизованные природные материалы: древесный уголь, торфяной кокс, уголь из скорлупы кокосового ореха, материалы типа каменного угля или кокса из бурого угля. Важнейшим фактором, определяющим способность этих продуктов к активированию, является доля летучих компонентов. Если она очень мала, то активирование трудноосуществимо или вообще невозможно. Примером этого служит графит. С увеличением содержания летучих можно в первом приближении говорить о пропорциональном повышении реактивности. Однако, если реактивность слишком велика, например, во вспучивающихся и спекающихся каменных углях, то возможно снижение степени активирования. Реактивность исходного материала в значительной степени связана с присутствием макропор.

Для активирования газами обычно используется кислород (воздух), водяной пар и диоксид углерода. Активирование воздухом имеет избирательный характер, однако существует опасность внешнего обгара гранул. Поэтому предпочтение отдается водяному пару и диоксиду углерода.

Для достаточно высокой с технической точки зрения скорости реакции при использовании этих газов необходимы температуры 800—1000 °C. Поэтому для ведения процесса необходимо специальное оборудование: шахтные, вращающиеся, многополочные печи, реакторы с движущимися слоями и различные другие аппараты. Выбор подходящего оборудования зависит от степени дробления исходного материала и от того, в какой форме должны быть получены угли — порошкообразные, зерновые или формованные. Универсальными являются вращающиеся печи, поэтому они применяются особенно часто.

При активировании углеродсодержащего материала происходит значительное уменьшение массы твердого вещества. В оптимальных условиях это эквивалентно увеличению пористости. Отсюда в первом приближении можно простым весовым способом оценить увеличение активности угля. Удобным

методом в этом случае является определение насыпной плотности.

Важными факторами, позволяющими сделать правильный выбор активных углей для определенных целей, являются гранулометрический состав, площадь внутренней поверхности (объема пор), распределение пор по размерам, природа и содержание примесей. По внешнему виду различают порошковые угли, которые используются преимущественно для обесцвечивания, и зерновые угли с неправильной формой зерен, а также формованные угли, которые в большинстве случаев состоят из цилиндрических гранул.

Важное значение для активности угля имеют микропоры; диаметры этих пор (до 2 нм) соизмеримы с размерами адсорбирующихся молекул. Микропоры обеспечивают развитие основной части внутренней поверхности активного угля. Кроме них в угле присутствуют переходные (мезо-) поры с диаметрами 2—50 нм и более крупные макропоры.

При получении активных углей свойства их можно регулировать выбором соответствующего сырья, метода активирования, изменением продолжительности и условий активирования; при этом на определенные свойства может влиять целый ряд условий. Так, число и распределение размеров пор зависят, в частности, от природы сырья, вида и условий процесса активирования. В процессе химического активирования некарбонизованного исходного материала получают уголь с высокой активностью и относительно широкими микропорами, однако он загрязнен неорганическими добавками, используемыми в процессе изготовления. Если тот же исходный материал, например древесину, вначале подвергнуть пиролизу, а затем активировать водяным паром, можно получить продукт, содержащий в основном тонкие поры и не имеющий посторонних примесей.

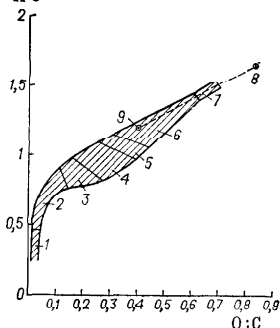
4.2. СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

Важнейшим сырьем, используемым в Европе для получения активного угля, являются: древесина (в виде опилок), древесный уголь, торф, торфяной кокс, некоторые каменные и бурые угли, а также полукоксы бурых углей. При получении углей для противогазов и других углей специального назначения, которые должны обладать высокими прочностными свойствами и большим объемом тонких пор, используется скорлупа кокосового ореха. В США широко используются лигнитовые угли, а также нефтехимические продукты. Кроме того, в литературе приводятся сведения о возможном использовании большого числа других углеродсодержащих природных и синтетических материалов. Здесь следует назвать скорлупу различных видов орехов, фруктовые косточки, асфальт, карбиды металлов, сажу, углеродсодержащие отходы разного рода — мусор, осадки сточных вод, летучую золу, изношенные резиновые покрышки, от-

Рис. 4.1. Классификация твердых горючих материалов:

1 — антрациты; 2 — каменные угли; 3 — лигнитовые каменные угли; 4 — бурые угли; 5 — лигнитовые бурые угли; 6 — торф; 7 — древесина; 8 — целлюлоза; 9 — лигнин.

H:C



ходы производства поливинилхлорида и других синтетических полимеров (например, фенольных смол). В промышленном производстве активного угля эти материалы пока не нашли применения.

Наглядное представление о природных горючих материалах как важнейшем источнике сырья для получения активного угля дает изображение химического состава этих материалов в системе координат, где ордината соответствует отношению водород : углерод, а абсцисса — отношению кислород : углерод [1]. Начало координат соответствует чистому углероду (рис. 4.1). В направлении к этой точке способность к активированию снижается; в противоположном направлении от начала координат появляется необходимость в коксовании исходного материала или ином способе уменьшения высокого содержания летучих перед активированием (например, у вспучивающихся и спекающихся углей).

Ниже будут рассматриваться важнейшие исходные материалы и отдельные специфические продукты.

4.2.1. Древесина и древесный уголь

Древесный уголь, используемый в настоящее время для производства активного угля, больше не получают костровым углежжением. В промышленности карбонизация древесины производится в стальных ретортах большого объема. Для этих целей разработаны процессы Дегусса, СИФИК и многополочные печи [2, 3].

Мелкоизмельченные древесные отходы, например стружки, также можно карбонизовать во вращающихся печах или аппаратах с движущимися слоями. Кусковые и гранулированные угли, а также прессованные изделия из древесноугольной пыли и связующего активируются в шахтных и вращающихся печах водяным паром или диоксидом углерода при 800—1000 °C. Приготовленные со связующим формованные угли необходимо термообработать перед активированием при температуре около 500 °C; связующее в этих случаях частично карбонизируется. Активные древесные угли отличаются высокой степенью чистоты и тонкопористостью.

Карбонизация древесной коры и последующее активирование газом позволяет получать дешевый активный уголь, который

применяется для обесцвечивания стоков бумажного производства. В лабораторных печах уже после получасового активирования водяным паром при 870°C получают хороший активный уголь [4]. Выход угля-сырца составляет 30 %, а выход активного угля — 15 %. Начато промышленное производство активного угля из коры.

4.2.2. Торф, торфяной кокс

Для получения активного угля лучше всего подходит богатый углеродом черный торф. Содержание углерода в нем составляет около 60 %, однако содержание связанного углерода $S_{\text{фикс}}$, отнесенное к сухому веществу, составляет только 35 %. Из-за высокого содержания летучих компонентов черный торф необходимо подвергнуть карбонизации перед активированием газами. При химическом активировании процесс можно вести сразу после осушки торфа.

Для газового активирования выгодно использовать торфяной кокс, получаемый промышленным способом в шахтных печах с внешним обогревом примерно при 850°C . Торфяной кокс характеризуется содержанием связанного углерода $S_{\text{фикс}}$ почти 90 %, золы около 2,5—4,5 %. Подобно древесному углю он хорошо активируется и дает продукты с удельной поверхностью по БЭТ до $1600 \text{ м}^2/\text{г}$.

4.2.3. Скорлупа орехов, фруктовые косточки, древесные отходы

Ряд производителей получает активный уголь из скорлупы кокосового ореха. Обычно скорлупа подвергается начальной карбонизации, для чего используются вращающиеся печи, а затем активируется водяным паром. Получаемые зерновые активные угли отличаются высокой прочностью и очень тонкими порами. Они используются преимущественно для противогазовой защиты.

Из скорлупы лесного ореха и косточек плодов также можно получить прочный активный уголь. Оливковые косточки представляют собой отходы производства оливкового масла в странах Средиземноморья. Из косточек, обработанных 10-ной серной кислотой и водой, после карбонизации при температуре около 830°C получают продукт с внутренней удельной поверхностью около $500 \text{ м}^2/\text{г}$, которая после активирования увеличивается почти до $1500 \text{ м}^2/\text{г}$ [5]. Содержание кислорода в таких углях составляет 3—5 %.

В США активные угли получают также из персиковых косточек. Длительное время американские изготовители широко использовали отходы бумажного производства (черную золу). Однако это сырье и получаемый из него активный уголь потеряли спрос с развитием производства активного угля из бурых

и каменных углей. Разработаны также способы получения активного угля из других отходов бумажного производства, например, летучей золы, образующейся при сжигании древесной коры.

4.2.4. Каменные угли

При активировании каменного угля следует учитывать сортность углей [6]. Битуминозные угли с высоким содержанием смолы и летучих компонентов, спекаются при нагревании или вспучиваются, поэтому они требуют предварительной обработки. Антрацит, содержащий значительно меньше летучих, можно сразу активировать в соответствующих условиях. Для этого антрацит вначале измельчают, тонкодисперсный порошок брикетируют со связующим, вновь измельчают и после рассева по фракциям подвергают карбонизации и активированию. Вместо брикетирования и измельчения пастообразную массу из порошка и связующего можно сразу формовать, например, в цилиндрические гранулы диаметром 1—4 мм, затем карбонизовать и активировать. Прямое активирование зернового антрацита трудно осуществимо и в обычных вращающихся печах требует длительного времени. Активирование измельченного антрацита водяным паром осуществляется в промышленном масштабе в реакторах движущегося слоя с газовыми горелками. Порошкообразный активированный продукт выгружается из верхней, а зерновой — из нижней части реактора.

При использовании спекающихся или вспучивающихся углей обычно процесс ведется по следующей схеме: 1) влажное измельчение исходных углей, 2) брикетирование измельченного продукта, 3) дробление брикетов, 4) рассев по фракциям, 5) окисление для предотвращения вспучивания или спекания, 6) карбонизация, 7) активирование.

Важной стадией является окисление, которое протекает бурно, с выделением теплоты и представляет собой трудно регулируемый процесс вследствие необходимости поддерживать узкий интервал температур. Для технического ведения этого процесса применяются вращающиеся печи или реакторы с кипящим слоем. Отвод теплоты и регулирование температуры обеспечивают с помощью реакционного газа или орошения водой. Температура поддерживается в пределах 150—370 °C в зависимости от вида процесса и сорта угля. Содержание кислорода также может изменяться в широких пределах (1—50 %). Карбонизация протекает при температуре около 600 °C, активирование водяным паром — при 900—1000 °C [7].

Другой процесс активирования [8] для углей класса «битуминозный С» с высоким содержанием летучих и влаги осуществляется на зерновом сырье, которое вначале подвергается сушке и предварительному окислению при 150—215 °C [9].

При этом в слой угля подается кислород (1—3 %); контакт с кислородом в стационарных условиях поддерживается в течение примерно 19 ч, а в кипящем слое — 30 мин. Затем уголь активируется окисляющими газами (водяным паром, диоксидом углерода, воздухом) или химическими активирующими агентами, например, хлоридом цинка и фосфорной кислотой. Для предварительного окисления, облегчающего последующее активирование зерен угля, можно использовать воздух, обогащенный кислородом.

Низкосортные каменные угли (жирные угли) с относительно высоким содержанием летучих, которые плохо коксуются и дают зерна с низкой прочностью, можно также использовать для получения активных углей, если их раздробить и промыть разбавленной минеральной кислотой (соляной, серной или фосфорной). Затем после сушки зерна измельчаются, порошки гранулируются со связующими, карбонизируются и активируются [10, 11]. Считается, что обработка кислотой производит в угле такие изменения, которые препятствуют выделению большого количества летучих при карбонизации и таким образом способствуют образованию прочных гранул активного угля.

Можно активировать газом продукты различных стадий производства формованного кокса [7]. Активные угли с широким распределением пор можно получить, смешивая каменные угли с другими горючими материалами или продуктами их карбонизации.

Каменные угли с высоким содержанием золы можно очистить флотацией, влажным окислением и другими видами химической обработки; например, силикатную золу можно удалить обработкой водным раствором гидроксида или карбоната натрия.

Теоретическое исследование [3] влияния кислорода на поведение спекающихся каменных углей показало, что степень изменения в определенных условиях зависит от размера частиц угля. Между снижением спекаемости и степенью окисления углей существует прямая связь. Наиболее благоприятная температура реакции составляет около 200 °С. С повышением температуры влияние кислорода ослабляется. Это согласуется с теоретическим представлением о том, что снижение спекаемости вызвано образованием сшивающих кислородных связей, тогда как образование монооксида и диоксида углерода можно объяснить деполимеризующим эффектом с разрывом С—С-связей.

4.2.5. Бурые угли

Черные бурые угли (черный лигнит) — сорт углей, занимающий промежуточное положение между лигнитом и бурыми углями, с одной стороны, и каменными углями, с другой,— мож-

но также подготовить к активированию кислотной обработкой, применяемой для каменных углей среднего сорта [10—11]. При использовании для этих целей концентрированных кислот стадию сушки можно исключить [14]. Кроме того, в противоположность каменным углям, черные бурые угли не требуют карбонизации после гранулирования.

Активирование бурых углей газами во вращающихся печах используется в промышленном масштабе в США. Получаемый в ФРГ в промышленном процессе полукокс из бурого угля можно активировать газом без предварительной обработки.

К недостаткам почти всех сортов бурых углей следует отнести сравнительно высокое содержание серы. После активирования она присутствует в основном в форме сульфида, в результате чего даже в слабокислой среде может появиться неприятный запах. Во многих случаях использования угля этот запах необходимо удалить. Это можно осуществить кислотной обработкой с последующим промыванием. Другая возможность заключается в обработке активного угля в присутствии воздуха водой, нагретой до 60—90 °С; таким образом сера с более низкой валентностью окисляется (вероятно, при каталитическом действии активата) и почти полностью переходит в раствор [15].

Высокое содержание золы часто можно снизить уже перед карбонизацией или активированием, например, посредством инвертирования фаз в смеси масло — вода: уголь остается в масле, зола переходит в водную фазу. При этом содержание золы снижается в 5—10 раз против исходного.

4.2.6. Нефтепродукты, асфальт, сажа

С использованием этих продуктов для производства активных углей связан ряд публикаций. В США выпускаются гранулированные активные угли на основе жидких нефтяных фракций. Полученный из тяжелых углеводородных масел кокс можно активировать водяным паром при температурах около 850 °С; в этом случае реакция продолжается до степени газификации кокса по меньшей мере 55 % [16]. При активировании в кипящем слое при температуре 870 °С на этот процесс требуется 10—13 ч. Вместо водяного пара в качестве активирующего агента можно использовать диоксид углерода или воздух. Площадь поверхности активированного кокса составляет 400—650 м²/г, т. е. находится на нижней границе интервала значений, характерных для обычных активных углей. В качестве перспективной области применения таких углей можно рассматривать очистку сточных вод.

Активные угли с большой площадью поверхности могут быть получены из солей ароматических кислот — продуктов окисления нефтяного кокса азотной кислотой. Для производства активного угля можно также использовать нефтяные остатки и кислотный

гудрон. Формованный активный уголь с высокой механической прочностью можно изготовить из смеси асфальта и серы [17]. Для этого смесь нагревают до образования неплавящегося продукта, который измельчают в порошок и формуют с асфальтом в качестве связующего. После прокаливании при 260—400°С гранулят активируется паром или диоксидом углерода.

Уголь с очень узким распределением пор можно получить в процессе брикетирования сажи [18]. Для этого используется печная сажа, поверхность которой покрывается тонким слоем полимера, выполняющего функцию связующего после карбонизации.

4.2.7. Синтетические материалы и резина

Текстильные материалы на основе полиакрилонитрила и сополимеров акрилонитрила выпускаются в большом объеме. Из отходов при производстве этих продуктов можно получать активные угли, содержащие азот и поэтому отличающиеся высокой адсорбционной способностью по отношению к меркаптану [19]. Вначале они карбонизируются в присутствии воздуха при 50°С, а затем активируются водяным паром при 950°С. (В противоположность этим активным углям, углеродные волокна, полученные из полиакрилонитрила при очень высокой температуре в атмосфере инертного газа, отличаются очень незначительным содержанием азота.)

При активировании поливинилхлоридных отходов вначале удаляют соляную кислоту нагреванием до 360°С в присутствии воздуха, а затем проводят активирование паром при 800—1000°С [20]. Получают активный уголь с максимальной удельной поверхностью 1300 м²/г и хорошей адсорбционной способностью по метиленовому голубому. Сведения о техническом применении этого процесса в литературе отсутствуют.

Адсорбенты на основе карбонизованных автопокрышек также пока не производят промышленностью, несмотря на многочисленные патенты с описанием эффективных способов получения активных углей из этого сырья.

4.2.8. Прочие материалы

Активные угли из шламовых суспензий, содержащих органические компоненты, могут быть особенно полезны для извлечения оксидов тяжелых металлов и прочих вредных веществ из тех же шламов.

Смеси галогенсодержащих углеводородов можно нагревать в присутствии катализаторов типа кислот Льюиса (например, хлорида алюминия) до 200—500°С. Полученные продукты можно использовать в качестве адсорбентов в таком виде или после активирования.

Хлорирование карбидов кремния, титана, циркония, алюминия, бора и удаление летучих хлоридов металлов и металлоидов также позволяет получать активные угли.

4.3. ХИМИЧЕСКОЕ АКТИВИРОВАНИЕ

При химическом активировании используются главным образом некарбонизованные исходные материалы, к которым относятся торф и древесные опилки. Можно также использовать шламовые отходы осветляющих процессов. Превращение такого сырья в активный уголь происходит под воздействием дегидратирующих агентов при высоких температурах. В этом случае кислород и водород избирательно и полностью удаляются из углеродсодержащего материала, при этом происходит одновременно карбонизация и активация (обычно при температурах ниже 650°C).

Карбонизованные материалы отличаются пониженным содержанием кислорода и водорода, поэтому они активируются неорганическими химическими агентами не так легко, как некарбонизованные. Древесина, один из пригодных для этих целей углеродсодержащих материалов, содержит, например, около 49 % кислорода и около 6 % водорода в пересчете на массу сухого обеззоленного продукта; бурые угли содержат соответственно 25 и 5 %. В качестве активирующих агентов в технике в основном используются фосфорная кислота, хлорид цинка и сульфид калия. Кроме того, можно использовать химические вещества, оказывающие дегидратирующее действие — роданид калия, серную кислоту и другие химические соединения, которые в настоящее время пока не получили широкого распространения. Ниже перечислены эти вещества, частично оказывающие также и каталитическое действие: металлический натрий, металлический калий, оксид натрия, гидроксид натрия, гидроксид калия, карбонат калия, оксид кальция, гидроксид кальция, аммиак, хлорид аммония, хлорид алюминия, соли железа, соли никеля, сера, хлор, хлористый водород, бромистый водород, азотная кислота, нитрозные газы (иногда вместе с диоксидом серы), оксид фосфора (V), оксид мышьяка (V), бораты, борная кислота, перманганат калия.

Активирование фосфорной кислотой можно в принципе осуществить следующим образом: тонкоизмельченное сырье смешивается с раствором фосфорной кислоты, смесь сушится и нагревается во вращающейся печи до $400\text{--}600^{\circ}\text{C}$. Известны процессы, которые проводятся при более высокой температуре (до 1100°C). Для получения широкопористых углей, используемых преимущественно для осветления, требуется значительно большее количество фосфорной кислоты, чем в производстве углей для очистки газа или водоподготовки. При активировании хлоридом цинка 0,4—5 ч. ZnCl_2 в виде концентрированного

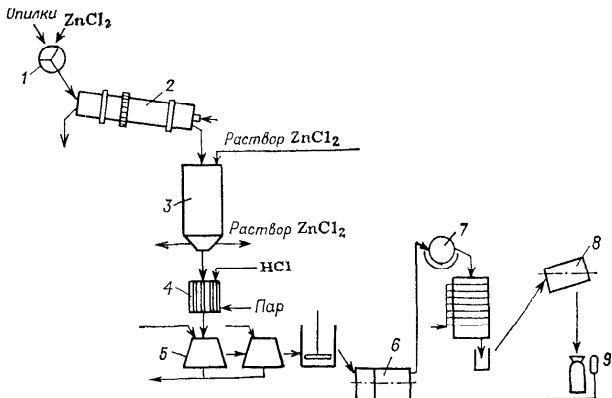


Рис. 4.2. Технологическая схема химического активирования хлоридом цинка: 1 — пропитка; 2 — кальцинирование; 3 — выщелачивание; 4 — экстракция; 5 — отмывка; 6 — мокрый помол; 7 — фильтрование; 8 — сушка; 9 — упаковка.

раствора смешивают с 1 ч. сырья и смесь нагревают до 600—700°C. Схема процесса показана на рис. 4.2.

Использование хлорида цинка для активирования в последние годы сократилось в связи с проблемой загрязнения окружающей среды.

Для получения медицинских углей используют сульфид калия и смеси гидроксида калия и серы. Активирование производится без доступа воздуха во вращающихся печах при 800—900°C. После выщелачивания сернистых соединений калия, обработки разбавленной соляной кислотой и отмывания от иона хлора уголь подвергается термической обработке при 500—600°C с целью удаления серы, что увеличивает производственные затраты.

Несомненные успехи в технологии химического активирования углей в настоящее время не получили отражения в литературе. Они составляют секреты производства. Необходимо отметить значение тщательной очистки углей от активирующих химических реагентов. При этом химически активированные угли нередко содержат относительно большое количество золы. Другим недостатком этого способа получения активных углей является необходимость регенерации химических реагентов, повышающая стоимость всего процесса производства углей.

К преимуществам способа следует отнести сравнительно короткое время активирования исходных материалов, большой выход углеродного остатка, хорошие адсорбционные свойства активного угля.

В зависимости от вида активирующего агента результаты химического активирования могут различаться. Например, активные угли из опилок, полученные при добавлении карбоната калия и температуре 800°C , характеризуются высоким числом по метиленовому голубому и низким числом, по низкой осветляющей способности; угли, активированные хлоридом цинка, отличаются хорошей осветляющей способностью, но низким числом по метиленовому голубому и по иоду.

Если активирование вести вначале хлоридом цинка, а затем добавить карбонат калия можно получить продукт с высокой адсорбционной способностью [22]. Возможна также комбинация химического активирования, например фосфорной кислотой, и активирования паром и воздухом.

Обычно при химическом активировании получают мягкие и порошкообразные продукты. Смешивание углеродсодержащего сырья с углеродсодержащим связующим (например, древесных опилок с сульфонатом лигнина) и активирующим агентом и последующее формование позволяют получить прочный активный уголь [23]. Химическое активирование углей во вращающейся печи в течение 3 ч с применением в качестве активирующих добавок фосфорной кислоты и хлорида цинка позволяет получить формованные продукты, не уступающие по прочности углям, активированным водяным паром.

Активные угли с очень развитой удельной поверхностью по БЭТ удалось получить обработкой угля или кокса избытком гидроксида калия [24]. Вначале угли подвергались термообработке при температуре около 480°C , а затем активировались при $700\text{--}800^{\circ}\text{C}$.

К химическому активированию можно также отнести процесс, основанный на декарбоксилировании органических кислот, например, поликислот [25]. Для этого используются соединения элементов главных подгрупп I и II групп периодической системы, в частности, гидроксиды калия и натрия. Необходимые кислоты можно получить окислением дешевых исходных продуктов, например, обработкой нефтяного кокса азотной кислотой. Получаемые из органических кислот активные угли также обладают площадью поверхности по БЭТ свыше $2000\text{ м}^2/\text{г}$.

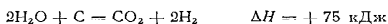
4.4. АКТИВИРОВАНИЕ ГАЗАМИ

4.4.1. Общие сведения

При обработке углеродсодержащих веществ окисляющими газами в соответствующих условиях часть углерода выгорает и удаляется с летучими компонентами и внутренняя поверхность увеличивается. В качестве окисляющих агентов используются преимущественно водяной пар, диоксид углерода и кислород или воздух. При использовании кислорода требуется соблюдать осторожность, поскольку он реагирует с углеродом

в 100 раз быстрее диоксида углерода. По результатам исследований на графите водяной пар обладает реакционной способностью, в 8 раз превышающей реактивность диоксида углерода.

При взаимодействии углерода с водяным паром или диоксидом углерода одновременно протекают следующие реакции:



Поскольку это — эндотермические реакции, необходим подвод теплоты. При этом решающее значение имеет хороший теплообмен между реактивирующим газом и частицами угля. Это требование выполняется за счет постоянного движения частиц угля в процессе активирования во вращающихся печах или реакторах с кипящим слоем. При использовании водяного пара для обеспечения эффективной скорости реакции необходима температура около 800 °С, а при использовании диоксида углерода 900 °С. Если теплота подводится в основном активизирующим газом, его температура должна быть еще выше.

Значительное улучшение теплового баланса достигается при непосредственном сжигании в печи реакционных газов активирования, в частности, водорода и оксида углерода:



При этом следует избегать избытка кислорода, поскольку в противном случае последует внешний обгар. С другой стороны, при удалении оксида углерода и водорода из газовой атмосферы процесс активирования значительно ускоряется, так как эти продукты замедляют скорость реакции пара с углеродом, блокируя активные центры на поверхности угля. Кроме того, сгорание реакционных газов приводит к восстановлению необходимых для активирования реагентов — лиоксида углерода и водяного пара.

Комбинируя активирование водяным паром и кислородом, можно получить активные угли с высокой обесцвечивающей способностью. Примером такого процесса является кратковременная обработка угля водяным паром в присутствии щелочи при 800 °С и последующее активирование воздухом при 500—600 °С.

4.4.2. Теория

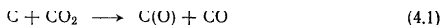
Теоретические представления о механизме реакции активирования развивались значительно позднее производственного применения этого процесса. Основные положения теории были сформулированы приблизительно к концу пятидесятих годов.

Предполагается, что при активировании газами атомы углерода, расположенные по краям графитообразной кристаллической решетки, наиболее легко реагируют с газами. Действи-

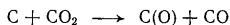
тельно, Хеннинг [26] наблюдал с помощью электронного микроскопа, что расщепленные вдоль плоскостей решетки кристаллы графита реагируют с кислородом по краям значительно быстрее, чем в центре спайности. Повышенная реактивность дефектных мест решетки наблюдалась также на других образцах углеродных материалов. Избирательный характер активирования — отсутствие газификации поверхности — отмечался на оливковых косточках [5]; подобные явления имеют место и на углях из полифурфурилового спирта.

Для описания реакции взаимодействия углерода с диоксидом углерода предложены два механизма [27].

Механизм А:



Механизм В:



где $\text{C}(\text{O})$ — поверхностный оксид.

В соответствии с уравнением (4.1), так называемой реакцией кислородного обмена, углерод вначале реагирует с образованием поверхностного оксида $\text{C}(\text{O})$; уравнение (4.2) выражает превращение этого поверхностного оксида в монооксид углерода. После этой стадии газификации оксид углерода может опять накапливаться на (реакционноспособной) поверхности углеродсодержащего материала в соответствии с уравнением (4.3) и оказывать замедляющее действие на реакцию. Имеется целый ряд аргументов, подтверждающих и отрицающих эти механизмы. Известные к настоящему времени факты не позволяют отдать определенное предпочтение одному из них.

Замедляющее действие водорода аналогичным образом объясняется образованием комплексов $\text{C}(\text{H})$. Они столь же стабильны, как и комплексы $\text{C}(\text{O})$. Поэтому образование комплексов углерод—водород вызывает снижение поглощения кислорода.

Экспериментальное исследование кинетики процесса активирования [28] привело к выводу, что реакция с водяным паром в большей или меньшей степени контролируется следующими стадиями процесса: массопередачей через газовую пленку, окружающую частицы, диффузией в порах частиц и реакциями на поверхности пор. При низкой температуре скорость реакции контролируется химической реактивностью твердого материала с коэффициентом использования всей внутренней поверхности около 1. При средних и высоких температурах имеет место быстрое падение концентрации пара в активном угле и степень использования становится значительно меньше единицы. В экспериментальных исследованиях установлено, что скорость реакции активирования возрастает с увеличением скорости газового потока. Эта взаимосвязь показывает, что на

скорость реакции влияет внешняя массопередача реакционных агентов; однако в интервале используемых для активирования температур она не является контролирующим фактором. В противном случае при существующей концентрации пара имела бы место реакция 1-го порядка. Однако скорость реакции активирования углей водяным паром пропорциональна концентрации пара в степени 0,6, поэтому контролирующим фактором должна быть скорость реакции.

4.4.3. Факторы, влияющие на распределение пор и скорость активирования

На объем и распределение пор по размерам, а также на скорость активирования наряду с условиями проведения реакции сильное влияние оказывает исходный материал и его предварительная подготовка.

Прежде всего большое значение имеет содержание летучих. Например, при карбонизации древесных опилок при 300 °С в твердом продукте остается более 40 % летучих. Если же карбонизация проводится до 900 °С, то содержание летучих не превышает 4 %. При активировании этих продуктов при 900 °С удельная поверхность в первом случае очень быстро растет, образуется большое число макропор, на поверхности которых продолжается процесс активирования. Поэтому даже при прогрессирующем активировании слабококсованный продукт отличается более широким распределением микропор по сравнению с продуктом из того же исходного сырья, но подвергнутым предварительной карбонизации при 900 °С. Кривая распределения пор при активировании в течение 1 ч представлена на рис. 4.3 [29]. На примере газификации фенолоформальдегидных смол, битуминозных углей с содержанием летучих 40 % и антрацита с содержанием летучих 7 % показано, что в активных углях, приготовленных из этих исходных материалов, распределение пор по размерам находится в прямой зависимости от распределения пор в карбонизованных продуктах [30]. В случае фенолоформальдегидных смол образуются только дополнительные

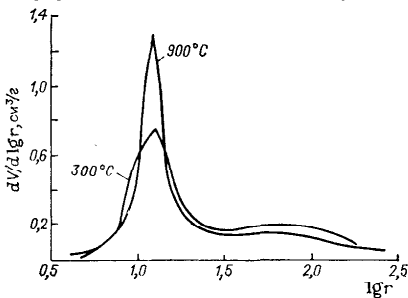


Рис. 4.3. Кривые распределения пор в активных углях из древесных опилок (продолжительность активирования 60 мин, температура активирования 900 °С) при различной температуре карбонизации.

поры со средним радиусом около 0,75 нм, который характерен и для карбонизованного продукта. В случае активных углей из антрацита, и особенно из битуминозного угля, увеличивается число пор с радиусами от 20 до 30 нм. Поры таких размеров присутствовали уже в исходных материалах.

Посредством частичной газификации различных коксов Юнтген [31] установил, что объем и распределение пор определяются видом исходного материала и обгаром. Насыпная плотность, объемы адсорбирующих и транспортных пор рассчитывались в зависимости от обгара и полученные уравнения экспериментально проверялись для дробленых продуктов. В случае формованных углей появляются отклонения, так как усадочные процессы замедляют нормальное порообразование. Температура активирования слабо влияет на образование пор, пока процесс ведется при температурах, при которых скорость реакции определяется химическим обменом, а не диффузией.

Применение кислорода в качестве активирующего газа в сочетании с низкой температурой, необходимой для устранения возможности высокой степени обгара, ведет к быстрому появлению относительно крупных пор. Однако в целом выход продукта ниже, чем при активировании водяным паром.

Возможно и комбинирование различных активирующих газов. Для водяного пара и диоксида углерода — это обычное правило, к тому же последний и образуется при активировании паром. Небольшая добавка кислорода при активировании водяным паром ведет к увеличению скорости реакции в несколько раз.

4.4.4. Катализ

Большое значение в техническом процессе газового активирования, особенно в производстве формованных углей, играет каталитическое ускорение этой реакции. Для этой цели обычно используются гидроксид и карбонат калия в количествах 0,1—5 %. Кроме них можно в малых количествах применять гидроксид натрия, соли щелочных и щелочноземельных металлов, а также хлориды, сульфиды, ацетаты, карбонаты, сульфиты и многие кислоты. Эти вещества можно добавлять в растворах или непосредственно, смешивая с тонкодисперсным углеродсодержащим материалом. При исследовании каталитического действия карбоната калия установлено, что калий внедряется между плоскостями кристаллической углеродной решетки и увеличивает расстояние между плоскостями решетки графита от 0,34 до 0,38 нм. «Вскрытые» углеродные слои в таком случае становятся доступными для дальнейшего газового активирования.

Кроме отмеченных выше катализаторов в патентной литературе сообщается также о применении соединений железа, марганца и алюминия,

4.4.5. Поверхностные оксиды

С помощью различных добавок можно повлиять не только на скорость реакции газификации, но и на распределение пор по размерам и, вероятно, на вид и число кислородных поверхностных соединений. Так, при использовании соединений натрия в качестве катализаторов вместо соединений калия максимум в распределении пор смещается в область больших размеров. Образование же разнообразных поверхностных кислородных соединений зависит от последующей обработки активного угля. Например, нагревание на воздухе до температур несколько ниже температуры воспламенения приводит к образованию кислых кислородных поверхностных соединений. Если подвести к нагретому до высоких температур активному углю воздух, имеющий комнатную температуру, образуются основные кислородные поверхностные соединения. Однако максимальное число основных групп определено ниже числа кислых групп.

4.5. АКТИВИРУЮЩИЕ ПЕЧИ

4.5.1. Общие сведения

Активирование углеродсодержащих веществ окисляющими газами производится с достаточной скоростью только при температурах 600—1000 °С. Реакция твердых материалов с обычно используемыми активирующими газами — водяным паром и диоксидом углерода — является эндотермической. Например, для реакции одного моля водяного пара с углеродом и образования монооксида углерода и водорода требуется 117 кДж. С другой стороны, последующее сгорание этих газов сопровождается выделением энергии. Реакторы, используемые в технике для газового активирования, должны обеспечивать следующие условия:

- 1) нагревание реакционного материала до высокой температуры;
- 2) хороший контакт между углеродсодержащим веществом и активирующими газами;
- 3) подвод теплоты, необходимой для реакции;
- 4) возможно наименьший расход тепловой энергии реакционного газа.

Эти требования обеспечиваются применением разнообразных конструкций печей: вращающихся, шахтных, многополочных, реакторов с кипящим и движущимся слоями.

4.5.2. Вращающиеся печи

Вращающиеся печи можно использовать для активирования тонкодисперсных и зерновых или формованных продуктов. Контакт между углеродсодержащим материалом и активирую-

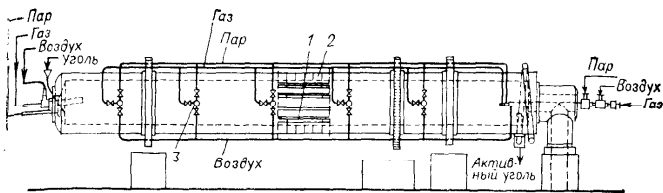
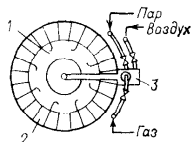


Рис. 4.4. Вращающаяся печь:

1 — подъемные лопатки по длине печи; 2 — кладка печи; 3 — горелка.



щими газами можно улучшить с помощью перемешивающих устройств. Время активирования зависит от угла наклона печи, а также от наличия внутренних перегородок и размера опорных колец. Активируемый материал и газы можно подавать в одном направлении или в противотоке. Кроме этого, различают две конструкции: печи с внутренним и внешним обогревом. Вращающиеся печи с внутренним обогревом снабжены в верхней части, где загружается углеродный материал, горелкой, питаемой жидким топливом или газом. Внутренняя поверхность печи выложена огнеупорным кирпичом. Для улучшения теплообмена по длине печи расположены отверстия для подвода воздуха или горелки для внешнего обогрева. Насадки для ввода пара, осуществляемого в основном в верхнем конце печи, могут быть подвижными; это обеспечивает подачу водяного пара к поверхности активируемого материала под различными углами и получение углей с различными размерами пор. Принципиальная конструкция вращающейся печи с внутренним обогревом показана на рис. 4.4 [32]. Во вращающейся печи можно вести совмещенные процессы, например, активирование и получение металлов из оксидов.

4.5.3. Шахтные печи

Шахтные печи состоят в основном из камер, расположенных вертикально одна над другой, стенки которых выложены кладкой из огнеупорного кирпича. Сверху загружается активируемый материал, снизу подается водяной пар. Использование насадок или направляющих устройств позволяет увеличить реакционную поверхность и улучшить перемешивание. На рис. 4.5 показана многоступенчатая печь с боковыми горелками и каналами для подвода реакционных газов [32].

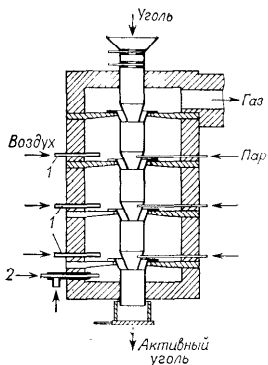


Рис. 4.5. Шахтная печь:

1 — каналы для подвода реакционных газов; 2 — огневой канал.

Шахтные печи используют для активирования кускового угля, который затем перерабатывается в зерненный или порошкообразный. Из соображений экономии энергии часто несколько печей соединены в одну технологическую цепочку. В промежутках между отдельными ретортами производится сжигание активирующих газов. Поэтому процесс является энергетически самоддерживающимся.

4.5.4. Многополочные печи

Для активирования различных материалов можно также использовать многополочные печи с круглыми полами, гребками и одной или несколькими горелками. Они предназначены для длительной эксплуатации в стационарном режиме, поскольку остановка печей и ввод их в действие представляют значительные трудности. Схема и описание многополочной печи приведены в гл. 10 (см. рис. 10.4).

4.5.5. Реакторы кипящего слоя

В реакторах кипящего слоя активируемые продукты и газы основательно перемешиваются. При этом значительно сокращается время активирования (по сравнению с печами других конструкций). Простая конструкция реактора с кипящим слоем представляет собой герметичную цилиндрическую или прямоугольную реакционную камеру, снабженную внизу перфорированной распределительной решеткой, через которую поступают реакционные газы. Процесс может быть непрерывным и периодическим. Известны многоступенчатые реакторы, состоящие из вертикально или горизонтально расположенных камер с переходами между ними, а также реакторы, состоящие из большого числа отделений, разделенных перегородками. Они предназначены для активирования мелкозерненого и в отдельных случаях формованного угля.

Нагревание реактора кипящего слоя представляет значительные трудности. Также существует опасность пылевыведения в результате сильного истирания угля при перемешивании. Если газы для обогрева поступают через решетку, высокая температура газов, необходимая для процесса активирования, может привести к спеканию частиц золы, которые осаждаются на распределительной решетке и забивают ее, нарушая равномерное

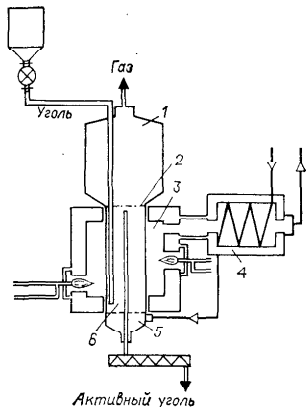
рис. 4.6. Реактор с псевдоожженным слоем для газового активирования:

1 — «спокойный» объем; 2 — уровень псевдоожженного слоя; 3 — внешний обогрев; 4 — теплообменник; 5 — распределительная решетка; 6 — реактор.

поступление газового потока. Вследствие этого возможно возникновение неоднородности «кипения» слоя и усиление истирания угля и выноса пыли.

Процесс можно усовершенствовать за счет прямого обогрева внутреннего объема реактора теплотой, полученной при сгорании СО и H_2 , образующихся в процессе активирования водяным паром. Однако в этом случае необходимо строгое дозирование кислорода, чтобы избежать чрезмерного обгара поверхности частиц угля и соответственно сокращения выхода продукта.

Другая возможность для дополнительного подвода теплоты и повышения производительности заключается во внешнем обогреве реактора. На рис. 4.6 показана схема такой печи, в которую нагретые активирующие газы подаются со скоростью, обеспечивающей неподвижность нижнего слоя и псевдоожжение верхнего слоя шихты [33]. Разделение внешнего обогрева и псевдоожжения позволяет проводить автономное регулирование обогрева и скорости газа в кипящем слое. Это создает возможность мягкого активирования различного сырья.



4.5.6. Другие виды печей

В струйном реакторе, схема и описание которого даны в разделе 10.3.4, можно быстро активировать тонкоизмельченный углеродсодержащий материал (порошкообразный древесный уголь). Этот процесс применяется, в основном, при реактивировании порошкообразных активных углей.

4.6. ПОСЛЕДУЮЩАЯ ОБРАБОТКА

В определенных случаях применения весьма нежелательна щелочность, вносимая каталитическими активирующими добавками или уже присутствующая в исходном материале. Ее можно устранить нейтрализацией, например, фосфорной кислотой. Кислотную обработку применяют при получении медицинских углей, в которых содержание золы должно быть минимальным. В таких случаях используют соляную или азотную кислоту. После кислотной обработки необходимо тщательное

промывание водой. Излишне высокое содержание серы, характерное, например, для большинства активных бурых углей можно снизить простым промыванием теплой водой с воздушным барботажем [15].

Вид и содержание кислородных поверхностных соединений можно изменять, используя окислительные и восстановительные агенты. Например, обработка азотной кислотой или нитрозными газами может привести к образованию дополнительного количества поверхностных комплексов. Обработка водородом при 200—540 °С понижает содержание химически связанного кислорода. Угли, свободные от железа или с низким его содержанием, можно получить кислотной отмывкой или обработкой газо- и парообразующими веществами, которые при нагревании образуют с железом легколетучие соединения. К ним относятся галогены, галогенсодержащие соединения или монооксид углерода.

Во многих случаях осветляющую способность активных углей, полученных активированием водяным паром, можно повысить последующим окислением на воздухе при 500—600 °С.

Активные угли, используемые для очистки крови (для аппаратов искусственной почки или печени), необходимо покрывать полупроницаемой оболочкой для предотвращения коагуляции белка крови (альбумина) на угле (см. гл. 12).

4.7. ПРОПИТКА

Пропитка химическими реактивами и фиксирование их и продуктов их взаимодействия на углеродной поверхности позволяет существенно изменить свойства активного угля. Например, если обработать активный уголь водным раствором нитрата серебра, то серебро быстро восстановится. Металлическое серебро при этом фиксируется на поверхности угля в тонкодисперсной форме. Фильтры для питьевой воды, изготавливаемые таким образом, широко применяются в быту. Вследствие олигодинамического действия серебра эти фильтры значительно меньше забиваются по сравнению с обычными угольными фильтрами.

Пропитанные угли играют большую роль в защите от вредных примесей и отравляющих веществ, а также в каталитических процессах. Противогазовые угли получают обработкой зеренных или гранулированных активных углей перманганатом калия и содой или соединениями цинка, меди и хрома. Для получения катализаторов можно нанести на уголь благородные металлы и смеси различных реактивов. Для десульфирования газов представляют интерес активные угли, способные превратить диоксид серы в триоксид серы или серную кислоту посредством каталитического окисления в присутствии кислорода и воды. Для этих целей применяются пропитки различ-

ными металлами (например, марганцем, медью, никелем, хромом, ванадием, молибденом) или металлоидами (мышьяком, галогенами, например, иодом).

Иод, тонкодиспергированный на поверхности активного угля, также катализирует окисление сероводорода до элементарной серы. Этот эффект можно использовать в очистке отходящих газов. В процессе пропитки уголь опрыскивают раствором, содержащим иод или соединения иода, и перемешивают в смесителе или барабане. Если к пропиточному раствору добавляется восстановитель, например сульфит натрия, обработку можно проводить непосредственно в адсорбере [34].

Угли, пропитанные иодом, используются также в ядерной технологии, поскольку обеспечивают эффективное извлечение радиоактивного иодистого метила в процессе изотопного обмена. Подобное действие оказывают угли, пропитанные аминами (например, триэтилендиамином); они поглощают иодистый метил по реакции Меншуткина.

Активные угли, пропитанные кетонами, проявляют свойства антиокислителей и уже не способны окислять диоксид серы до триоксида. Добавление фосфорной кислоты снижает способность активных углей к воспламенению, а пропитка бензойной кислотой придает им гидрофобные свойства.

4.8. ЗЕРНЕННЫЕ И ФОРМОВАННЫЕ УГЛИ

Зерновые угли получают дроблением крупных кусков; обычно зерна имеют размер в поперечнике от одного до нескольких миллиметров и обладают неровной поверхностью. Известны два способа получения зерновых продуктов: 1) исходный материал, например кусковой древесный уголь или уголь-сырец из скорлупы кокосовых орехов, измельчается до требуемого размера зерен, а затем активируется; 2) исходный материал подвергается тонкому помолу, а порошок снова прессуется (брикетируется) в более крупные изделия, в свою очередь измельчаемые до желаемых размеров зерен, которые подвергаются карбонизации в определенных условиях и затем активируются. Второй способ обычно используется, когда сырьем служит каменный уголь, поскольку прямое активирование каменного угля трудноосуществимо из-за плохого доступа активирующих газов к внутренней поверхности материала. Брикетирование также можно проводить двумя способами: без связующего и со связующим. Выбор способа определяется сортом угля. Так, бурый уголь, торф, лигниновые отходы, а также бурые угли, содержащие битум, золу, серу, можно формировать без связующего. Некоторые сорта каменных углей можно прессовать непосредственно после соответствующей обработки, например, концентрированной минеральной кислотой [35].

Определенным недостатком зерновых углей следует считать значительное их истирание, вызванное шероховатостью поверх-

ности, особенно при больших механических нагрузках, характерных для реактивирования в кипящем слое.

Формованные угли имеют вид цилиндрических или почти сферических частиц с гладкой поверхностью. Цилиндрические гранулы обычно имеют диаметр от 0,8 до 9 мм, микросферы преимущественно от 0,005 до 1 мм.

Для производства цилиндрических гранул используют тонкоизмельченный исходный материал, который смешивают со связующим в обогреваемом смесителе. Получаемая паста формуется в цилиндрических или червячных экструдерах. После выхода из фильеры жгуты ломаются, обычно под действием собственной тяжести, образуя гранулы различной длины, которые в определенных условиях сушат, затем подвергают карбонизации и активированию. Вместо естественного разламывания жгутов можно использовать соответствующие режущие приспособления, например, вращающийся нож. Вместо сплошных цилиндрических гранул можно получать полые цилиндрические гранулы или пластики толщиной в несколько миллиметров. Известно также получение активированных углеродных волокон.

В качестве связующих применяются разнообразные органические материалы: древесная и каменноугольная смола, кислотные отходы нефтепереработки, смеси фенолов, альдегидов и продуктов их конденсации, а также кремнезоль, гидроксиды железа или алюминия. Гидроксиды натрия, кальция и другие основные соединения нейтрализуют кислые группы смолы и способствуют газовому активированию.

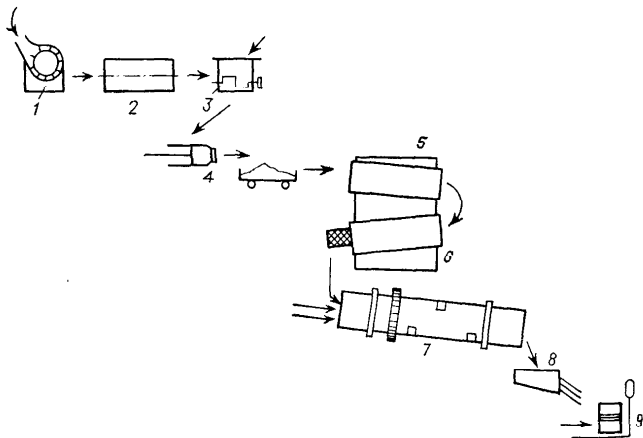


Рис. 4.7. Получение формованного угля парогазовым активированием:

1 — дробление; 2 — размол; 3 — смешение; 4 — грануляция; 5 — сушка; 6 — карбонизация; 7 — активация; 8 — рассев; 9 — упаковка.

Выбор соответствующей рецептуры для производства формованных углей чрезвычайно важен для качества активного угля и обычно относится к секретам производства. Схема процесса производства формованного угля с активированием водяным паром показана на рис. 4.7.

В производстве микропористых углей с частицами сферической формы используют расплавленный или разбавленный растворителем пек, который при добавлении защитного коллоида обычно диспергируется в воде и затем после ряда последующих обработок превращается в активный уголь.

Производство формованного угля из порошка активного угля пока не получило распространения в технике в связи с большими потерями продукта. В литературе, однако, имеются сведения о получении агломерированного активного угля обработкой активата водой и водорастворимым связующим.

4.9. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИТА

Формованные угли с молекулярно-ситовыми свойствами должны обладать очень узкими порами. Их можно получить двумя способами: соответствующим выбором углеродсодержащего сырья, связующего и процесса активирования или последовательным уменьшением размеров существующей системы пор.

В первом случае измельченный в порошок битуминозный уголь или уголь-сырец из скорлупы кокосовых орехов смешивается с порошкообразным связующим, преимущественно смолой, и прессуется. После дробления прессованных изделий зерна активируются при 300—400 °C и, наконец, прокаливаются при 850—960 °C в течение короткого времени [36].

Во втором способе промышленные активные угли можно модифицировать достаточным количеством соответствующей смолы, а затем карбонизовать при температурах в пределах: 500—800 °C. Описан также процесс, в котором коксы с содержанием летучих до 5 % обрабатываются углеводородами, способными разлагаться до углерода при 600—900 °C. Разложение их в углеродном каркасе коксов приводит к сужению существующих пор [37].

5. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОЙСТВ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

5.1. ОТБОР И ПОДГОТОВКА ПРОБ

Достоверность результатов аналитического исследования в значительной степени зависит от точного соблюдения методики отбора и подготовки проб. Для зернистых и формованных активных углей особенно важно учитывать возможность значительных различий не только в распределении размеров зерен, но и в активности и плотности отдельных частиц. Поскольку при

загрузке или транспортировке в таре активные угли могут фракционироваться, пробы следует отбирать, пользуясь известными статистическими методиками [1]. Для прямого отбора проб зеренных и формованных углей применяется так называемый пробный шуп, с помощью которого можно отбирать представительные пробы из отдельных упаковок или фильтрующей шихты. Если пробы превышают количество, необходимое для отдельных испытаний, как это, например, случается при отборе непосредственно из потока готового продукта при его выгрузке, пробы можно разделить механическим делителем.

Ошибки при отборе или делении проб невозможно компенсировать точностью отдельных измерений; к этому обстоятельству следует отнестись с большим вниманием.

5.2. МЕХАНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ

5.2.1. Определение размеров частиц

Зерновые угли. Для классификации зерен по крупности используется ситовый анализ, обычно проводимый на механических грохотах с набором сит, совершающих колебательные движения в течение определенного времени. Дополнительные ударные воздействия могут привести к искажению результатов анализа из-за разрушения частиц активного угля. Применяются сита со стандартизованными размерами ячеек просеивающих полотен [2].

Распределение зерен по крупности выражается в массовых процентах. При определении размеров обычно допускается отклонение на 5 % в большую или меньшую сторону, однако сумма не должна превышать 10 % (масс.) [3]. Весьма наглядным является выражение распределения гранулометрического состава в логарифмических координатах по методу Розина — Рэмблера — Шперлинга [4] (рис. 5.1). Таким способом определяют так называемый коэффициент однородности n и средний статистический диаметр d' . Значение d' получают из гранулометрического состава, а значение n — меру однородности пробы [5] — обычным способом на логарифмическом графике гранулометрического состава. Обе величины позволяют оценить гидравлические свойства зеренных углей в стационарных и взвешенных слоях в потоке жидкостей и газов.

Формованные угли. Методику рассева по фракциям для зеренных углей можно в целом применять и для цилиндрических гранул угля. Однако возможны случаи, когда цилиндрики, длина которых превышает диаметр, в процессе рассева могут принимать вертикальное положение и проходить через ячейки сетки. Это часто случается, когда на сетке находится тонкий слой угля. В таком случае на результатах ситового анализа сказывается соотношение диаметра и длины гранул, и он не

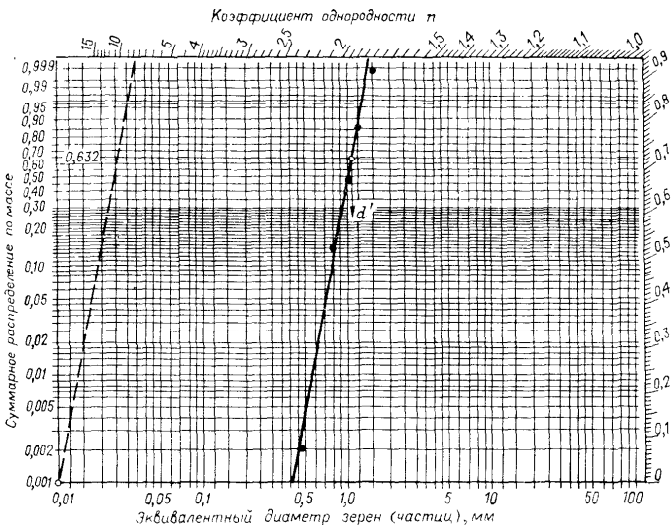


Рис. 5.1. Диаграмма гранулометрического состава активного угля гидрафин БК (с коэффициентом однородности $n = 7,0$ и средним статистическим диаметром $d' = 1,08$ мм) в соответствии с DIN 66145.

дает точной информации о распределении гранул по длине. Такая методика позволяет, однако, судить о наличии в пробе мелких зерен, т. е. просева. Таким образом, ситовый анализ формованных углей можно успешно применять во всех случаях, где постоянно требуются сравнительные данные, например, для текущего производственного контроля.

Для точного определения диаметра и длины гранул применяют фотографирование (рис. 5.2) типичной пробы с последующим расчетом размеров частиц с помощью автоматического счетного прибора. Однако этот метод относительно редко применяется для обычного контроля.

Порошковые угли. Поскольку порошковые активные угли с размером частиц преимущественно меньше 0,1 мм трудно разделить по фракциям на ситах, применяется обычно мокрый рассев [6]. Порошковый уголь кипятят некоторое время в химическом стакане для смачивания поверхности частиц, и эту взвесь пропускают через ряд тонкоячеистых контрольных сит, так называемых микросит, предварительно смоченных водой. Разделение на ситовые фракции осуществляется промыванием деионизирующим агентом до момента полного отсутствия угля в стоке. После осушки отдельные фракции анализируют грави-

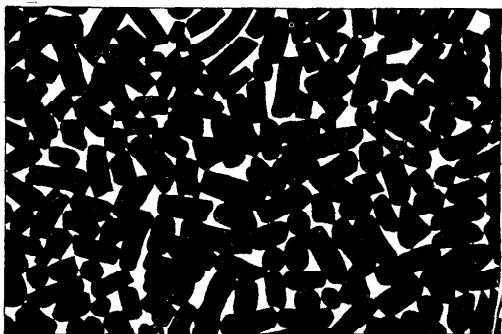


Рис. 5.2. Фотография формованного активного угля для подсчета размеров частиц с помощью автоматического счетчика (фотография Degussa AG).

метрически. В пробах с высоким содержанием растворимых в воде примесей последние необходимо учитывать при расчетах. При использовании тончайших микросит (5—20 мкм) для седиментационного анализа микровзвесей рекомендуется применять рассев с ультразвуковым воздействием.

Для определения размера частиц порошковых активных углей можно также пользоваться воздушными сепараторами, однако в этом случае имеет место искажение результатов в сторону более крупных фракций из-за образования агрегатов увлажненных частиц порошка, не разбиваемых струей воздуха. Ошибки в измерениях также могут быть вызваны электростатическими зарядами.

Из-за различной активности и плотности частиц угля метод воздушной классификации или седиментационный анализ нельзя использовать для классификации частиц по крупности. Для этой цели используется счетчик Коултера [7]. В этом методе уголь взвешивается в электролите и суспензия прокачивается через зазор между двумя электродами. Присутствие твердых частиц в потоке вызывает изменение электрического сопротивления, пропорциональное их объему, что и используется для расчетов.

5.2.2. Определение плотности

Объемная плотность. Под объемной плотностью понимают массу материала, заполняющего единицу объема под действием собственного веса. Знание этой величины необходимо для оценки размеров аппаратов, используемых в различных процессах с активными углями. Методика определения объемной плотности проста: взвешивается навеска материала, свободно заполняющего определенный объем.

Насыпная плотность. Эта характеристика в соответствии с DIN 53468 [8] представляет собой плотность специально приготовленной навески. Для определения этой плотности необходимы стандартизированные приборы. Схема такого прибора приведена на рис. 5.3. Подобные измерения можно провести и в соответствии со стандартом ASTM (Американское общество по испытанию материалов) D 2854—70; соответствующий прибор показан на рис. 5.4. Вследствие гигроскопичности активного угля необходимо учитывать влагосодержание угольной пробы, а именно, его изменение в процессе испытаний.

Плотность при встряхивании. Уплотненная в определенных условиях навеска угля характеризуется плотностью при встряхивании. Для активных углей используется плотномер в соответствии с DIN 53194 [9], разработанный для испытаний пигментов и других порошкообразных и гранулированных продуктов (рис. 5.5). Перед испытанием обычно оценивается влагосодержание пробы, и плотность при встряхивании определяется в расчете на сухой продукт. Таким образом, воспроизводимость значений плотности не зависит от меняющегося влагосодержания.

Кажущаяся плотность. Кажущаяся плотность представляет собой массу (в г) 1 см^3 активного угля, исключая объем пустот между зернами. Для ее определения используют ртуть, которая полностью заполняет объем между зернами угольной навески. Измерения проводят без применения давления, при этом пренебрегают ошибкой, которую вносит возможное заполнение ртутью небольшого объема макропор в этих условиях. Полученные таким методом значения кажущейся плотности находятся у активных углей в пределах $0,6\text{--}0,8 \text{ г/см}^3$; кажущаяся плотность активных коксов составляет около $0,9 \text{ г/см}^3$.

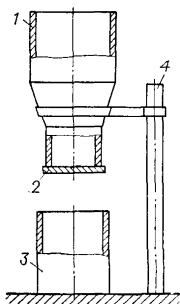


Рис. 5.3. Прибор для определения насыпной плотности по DIN 53468:
1 — заполняющая воронка; 2 — затвор; 3 — измерительная емкость; 4 — штатив.

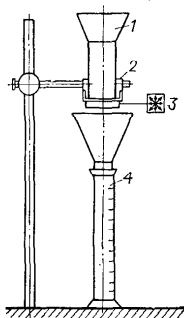


Рис. 5.4. Прибор для определения насыпной плотности по ASTM D 2854—70.
1 — заполняющая воронка; 2 — дозирующее устройство; 3 — вибратор; 4 — мерный цилиндр на 100 мл.

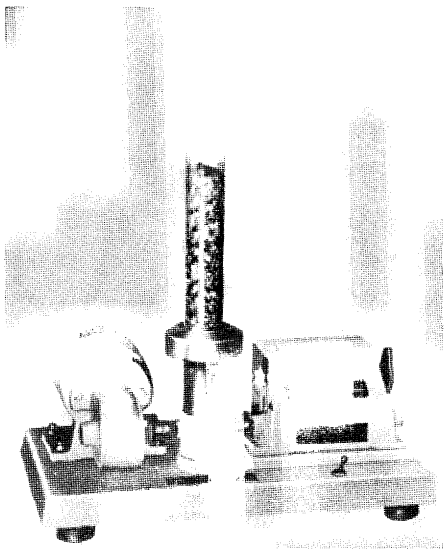


Рис. 5.3. Плотномер (фотография J. Engelsmann AG).

Кажущуюся плотность можно рассчитать по значениям плотности при встряхивании и порозности слоя.

Истинная плотность. Истинная плотность активного угля является плотностью углеродного скелета. Она определяется пикнометрическим методом с использованием жидкости, молекулы которой достаточно малы, чтобы проникнуть в микропоры. Наиболее удобно пользоваться бензолом или петролевым эфиром, причем плотность пикнометрической жидкости приходится определять отдельно. Для полного насыщения необходимо 5—6-часовое кипячение с обратным холодильником в растворителе. В остальном руководствуются общими правилами пикнометрического определения плотности.

Истинные плотности промышленных активных углей составляют 2,0—2,1 г/см³; плотность графита 2,26 г/см³, это значение для активных углей не достигается.

5.2.3. Определение прочности

Изготовители и потребители активного угля пользуются методиками определения прочности, часто значительно отличающимися друг от друга. Большинство методик испытаний на

прочность основаны на следующем принципе: проба активного угля подвергается воздействию механической нагрузки, а мерой прочности служит количество образующейся при разрушении угля мелкой фракции или изменение среднего размера зерен.

Поскольку унификация испытательных методов и, соответственно, разработка единого метода на той или иной основе пока не представляется возможной, далее рассмотрим только некоторые из этих методов.

Ударная прочность. В Германии в производстве активных углей до 40-х годов использовали единственный метод испытания прочности формованного газоадсорбционного угля. По этому методу — методу ударной прочности — навеску угольной пробы (10 мл) засыпают в стандартную стальную или стеклянную трубку. Падающий поршень наносит по навеске 10 ударов. После каждого двух ударов перед следующей нагрузкой навеску вручную просеивают через сито с размером ячеек 0,5 мм. При испытаниях мелкозернистых активных углей используют сито с размером ячеек 0,25 мм. За меру ударной прочности принимают остаток на сите (в %) после 10 ударов. На рис. 5.6 показан прибор для определения ударной прочности.

Прочность на истирание. Для оценки прочности на истирание зеренных активных углей предлагаются разные способы.

Прочность на истирание при перемешивании [10]. Прежде всего для определенной навески пробы проводят классификацию зерен по размеру, затем ситовые фракции снова соединяют. После этого пробу тщательно перемешивают в стальном или латунном цилиндре с помощью Т-образной мешалки круглого сечения в течение 60 ± 1 мин при частоте вращения 855 ± 15 об/мин. По окончании перемешивания снова проводят ситовый анализ по крупности зерен. Отношение исходного среднего диаметра частиц к диаметру частиц после перемешивания является мерой прочности активных углей к истиранию.

Прочность на истирание с одновременным ударом. После классификации зерен по размеру фракции соединяют и подвергают истиранию вместе с 10 гладкими стальными шариками размером 12,7—19,8 мм в поддоне механического сита, снабженного ударным устройством. После закрытия крышки поддона сито приводят в действие на 20 мин (± 2 с). По окончании испытания с помощью гранулометрического анализа определяют средний размер зерен. Отношение средних диаметров зерен до и после испытания является мерой прочности на истирание.

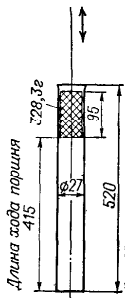


Рис. 5.6. Прибор для определения ударной прочности.

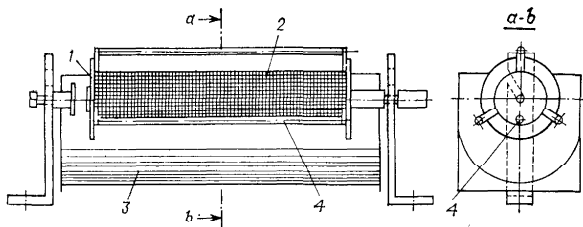


Рис. 5.7. Прибор для определения прочности на истирание:

1 — перекрывающееся загрузочное отверстие; 2 — барабан грохота, средний размер ячеек сита 0,5 мм; 3 — поддон; 4 — металлический валок.

Прочность на истирание валком. Строго определенное количество зерненого или формованного угля перетирается стандартизированным цилиндрическим стальным валком в полом цилиндре из ситового полотна; продолжительность перетирания 20 минут, частота вращения валка 100 об/мин. Взвешивают скопившуюся за это время на поддоне мелочь и определяют долю навески (в %), устойчивую к истиранию, которую и принимают за меру прочности к подобному виду испытаний. На рис 5.7 представлена схема аппарата для определения прочности угля на истирание валком.

Прочие методы определения прочности на истирание. Иногда используется способ, разработанный для прочностных испытаний катализаторов, применяемых в процессах с кипящим слоем. В этих случаях навеска активного угля поддерживается определенное время в псевдооживленном состоянии в опытном аппарате. Сравнивая результаты гранулометрического анализа до и после испытаний, определяют прочность материала. Предлагалось гидравлическое прокачивание зерновых углей в замкнутом цикле с последующим сравнением гранулометрического состава до и после испытания, однако из-за сложности методики такое определение прочности на истирание пока не нашло применения.

5.2.4. Определение сопротивления слоя потоку

Для определения сопротивления потоку в слое активного угля применяются различные формулы, позволяющие рассчитать падение давления в шихте при некоторых известных характеристиках материала, например, уравнение Эргуна [11]:

$$\Delta p g / L = k_1 (1 - \epsilon)^2 \nu v_{\text{лин}} / \epsilon^3 d_{\text{ср}} + k_2 (1 - \epsilon) \rho v_{\text{лин}} / \epsilon^3 d_{\text{ср}} \quad (5.1)$$

где Δp — падение давления, дин/см²; g — ускорение свободного падения, $g = 981$ см/с²; L — длина слоя фильтрующей шихты, см; k_1 — константа, равная 150; ϵ — порозность, см³/см³; ν — кинематическая вязкость, см²/с; $v_{\text{лин}}$ — линейная скорость набегающего потока, см/с; $d_{\text{ср}}$ — средний диаметр частиц, мм; k_2 — константа, равная 1,75; ρ — плотность жидкости, г/см³.

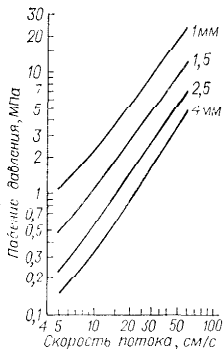
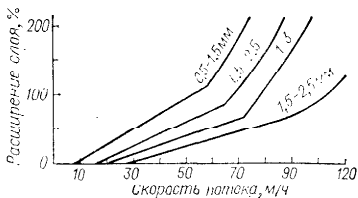


Рис. 5.8. Сопротивление слоя формованного угля с различным размером гранул потоку воздуха.

Рис. 5.9. Расширение слоя угля с различным размером зерен при обратной отмывке.



При известных значениях порозности и размера частиц можно рассчитать сопротивление потоку. В большинстве случаев на практике важно знать сопротивление воде или воздуху в нормальных условиях. Подобное определение осуществляется с достаточной точностью в стандартной динамической трубке. Чтобы исключить стеночные эффекты, динамическая трубка должна иметь внутренний диаметр по меньшей мере в 10 раз больше среднего диаметра частиц испытываемого активного угля. Высота шихты должна быть не менее 20—30 см. При таких условиях можно сделать правильные выводы о поведении адсорбционной шихты.

Решающее значение для точности измерений имеет степень уплотнения шихты. Поэтому испытываются плотные упаковки, приготовленные вибрационным уплотнением или обстukiванием. Масса навески оценивается по плотности при встряхивании. Используемая для определения сопротивления потоку воздушная среда должна быть очищена (от следов масла из воздушного компрессора) и осушена. Для предотвращения разрыхления слоя при высоких скоростях течения жидкости поток направляют сверху вниз. Результаты измерений можно представить графическим способом, как например на рис. 5.8.

Гидравлическое сопротивление слоя при постоянной температуре можно измерить по аналогии с аэродинамическим сопротивлением. Для полного смачивания слоя используют активный уголь, подвергнутый кипячению с водой. Чтобы исключить образование пузырей, воду для испытаний следует прокипятить или деаэрировать другим способом.

5.2.5. Прочие методики испытаний

Обратная отмывка углей, используемых для водоподготовки. Обратная отмывка активных углей является важным этапом в процессе водоподготовки, она необходима для вымывания мути, скапливающейся на входе в шихту. Скорость обратной

отмывки должна превышать эксплуатационную скорость, чтобы вследствие повышенного срезающего усилия обеспечить удаление осадка. Поэтому для расчета параметров адсорберов важно знать гидродинамическое поведение углей при направлении набегающего скоростного потока снизу вверх и расширение слоя в зависимости от скорости обратной отмывки; подобная зависимость обычно изображается графически (рис. 5.9).

Порозность. Порозность слоя активного угля можно легко определить следующим образом. Навеску угля уплотняют обстукиванием в мерном цилиндре при объеме слоя 200 см³, затем нагревают в деионизированной воде до полного прекращения образования пузырьков, охлаждают и отделяют от воды на лабораторной центрифуге. После повторного уплотнения пробы в мерном цилиндре порозность определяют добавлением воды из мерной бюретки до полного заполнения промежутков между гранулами или зернами угля. Порозность слоя цилиндрических гранул составляет в большинстве случаев около 40 %. У зерновых активных углей она выше, при очень малых размерах зерен достигает примерно 50 %.

5.3. МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

5.3.1. Определение влагосодержания

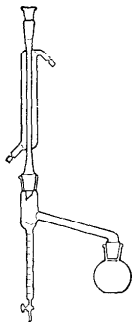
Метод сушки в сушильном шкафу. Простым методом определения влагосодержания активного угля является сушка в сушильном шкафу в соответствии с DIN 19603 [12]. Порошковый активный уголь осушают в течение 2 ч при $120 \pm 3^\circ\text{C}$, а затем посредством повторного взвешивания после охлаждения в эксикаторе определяют потерю массы. Очень влажные активные угли требуют часто более продолжительной сушки, иногда до 24 ч. Зерновые угли обычно также невозможно полностью осушить за 2 ч. В таком случае образец следует оставить в сушильном шкафу до получения постоянной массы; обычно для этого достаточно 24 ч.

По методике ASTM D 2867—70 [13] осушка проводится в течение 3 ч при $140 \pm 5^\circ\text{C}$. Методика DIN 51718 [14] для этой цели непригодна, так как температура осушки $106 \pm 2^\circ\text{C}$ недостаточна для активных углей, отличающихся значительной пористостью.

Метод сушки в сушильном шкафу не используется для активных углей, покрытых летучими веществами. В этих случаях следует применять ксилольный метод или метод Карла Фишера.

Ксилольный метод. Этот метод определения влагосодержания описан в DIN 51582 [15] и ASTM D 2867—70. Метод применяется в случаях, когда на активном угле кроме воды присутствуют чувствительные к температуре или не смешивающиеся с водой вещества. Пробу активного угля, помещенную

Рис. 5.10. Прибор для определения содержания воды ксилольным методом.



в круглодонную колбу, заливают м-ксилолом и медленно нагревают. Ксилол осторожно отгоняют в аппарате для определения влагосодержания по DIN 5182 [15] (рис. 5.10); при 92 °С образуется азеотропная смесь. Перегонку продолжают до получения чистого дистиллята. Количество выделившейся воды определяют с помощью мерного цилиндра в нижней части аппарата.

Метод Карла Фишера (DIN 51777) [16]. В тех случаях, когда применение методики с ксилолом невозможно, например в присутствии летучих или смешивающихся с водой органических веществ, влагосодержание определяют методом Карла Фишера [17]. В этом случае около 3 г испытываемого активного угля встряхивают в 50 мл абсолютно сухого метанола в закрытом сосуде и затем оттитровывают воду в 20 мл водно-метанольной смеси с помощью реактива Карла Фишера. При пересчете на общее количество получают влагосодержание с точностью около $\pm 5\%$ (масс.). При анализе угольных проб с влагосодержанием более 10 % (масс.) необходимо увеличить количество метанола.

5.3.2. Определение содержания золы

Зольность активных углей можно определить прокаливанием навески, помещенной в фарфоровый тигель, в электрической муфельной печи. Хорошо воспроизводимые значения получают по способу DIN 51719 [18] при снижении рекомендованной для кокса температуры 815 °С до 600—625 °С. (Более высокие температуры приводят к частичному улетучиванию составных частей золы.) При таком определении предварительно осушенную пробу помещают в нагретую печь для озоления и выдерживают 60 мин при заданной температуре. Зольность определяют также по ASTM D 2866—70 при 625 ± 25 °С, время прокаливания при этом составляет несколько часов. Определение может быть ошибочным, если в химических реактивах содержится свободная фосфорная кислота, поскольку при температуре озоления она улетучивается.

5.3.3. Определение содержания летучих компонентов

В некоторых случаях может иметь значение определение содержания летучих компонентов в исходных или отработанных активных углях. Для этого в соответствии с DIN 51720 [19] влажную пробу нагревают в тигле из кварцевого стекла с притертой крышкой, помещенном в муфельную печь, в течение

7 мин при $900 \pm 10^\circ\text{C}$. Содержание летучих выражают в массовых процентах, отнесенных к единице массы сухого исходного материала. Однако следует учитывать, что при разложении низкокипящих углеводородов образуется аморфный углерод, что может служить источником ошибок при определении летучих компонентов в насыщенных активных углях.

5.3.4. Определение pH

Благодаря содержанию минеральных компонентов и присутствию поверхностных кислородных соединений углерода активные угли могут оказывать большое влияние на pH водных систем. Поскольку в химической и пищевой промышленности активные угли применяются для обработки многих веществ, чувствительных к значению pH, определение этой величины нередко является важным критерием при выборе необходимого активного угля. Неосушенный уголь обычно кипятят около 5 мин в деонизированной, свободной от CO_2 воде и раствор декантируют после охлаждения и отстаивания. pH декантированного раствора определяют электрометрически с помощью стеклянного электрода.

5.3.5. Определение содержания растворимых компонентов

Во многих случаях применения активных углей в жидкофазных процессах важно знать содержание растворимых примесей в угле. При этом можно определить состав растворимых в нейтральной воде компонентов или долю примесей, растворимых в кислотах. В специфических условиях применения может оказаться важным содержание примесей, растворяющихся в органических растворителях.

При определении содержания водорастворимых примесей тщательно взвешенную навеску осушенного активного угля несколько минут кипятят в воде с обратным холодильником, а зеренные угли — несколько часов. После фильтрования охлажденной взвеси аликвотную долю фильтрата упаривают и остаток взвешивают.

Растворимые в кислотах и спиртах примеси в принципе определяют одинаковыми способами. Различия проявляются при солянокислотной экстракции: вследствие превращения растворимых в кислоте неорганических примесей (например, карбонатов) в летучие хлориды остаток после выпаривания не тождественен уменьшению зольности при кислотной обработке. Оценка растворимой зольной части важна в условиях промышленных процессов, в лабораторных исследованиях принято анализировать остаток после выпаривания.

В фармацевтической практике рекомендуется [20] определение так называемой сульфатной золы. В этом случае растворимая в кислоте доля переводится в сульфат и определяется как сульфатная зола.

5.3.6. Определение катионов и анионов

Методы, описанные в разделах 5.3.2 и 5.3.5, позволяют получить представление только об общем содержании примесей в активном угле. Во многих случаях нежелательно присутствие лишь некоторых катионов или анионов, поэтому требуется точное определение только этих примесей. Например, содержание нескольких процентов кремнезема в активном угле абсолютно безвредно, тогда как примеси цинка или свинца недопустимы даже при концентрации несколько частей на миллион.

Приготовление опытных растворов. Для определения содержания неорганических примесей в активном угле проводится экстрагирование кислотой или водой. Точно взвешенную навеску активного угля, например 25 г (сухое вещество), кипятят 1—2 ч в воде или кислоте с обратным холодильником. При кислотной экстракции обычно используется соляная или азотная кислота. Нерастворимые соединения золы можно перевести в растворимые с помощью, например, гидросульфита калия или соды и поташа и определить содержание этих веществ.

Определение катионов. Кальций и магний могут оказывать вредное действие в водных системах, особенно там, где нежелательно выделение накипеобразователей, например в конденсатах (см. разд. 9.4) или бассейновой воде (см. раздел 9.5). Труднорастворимые соединения кальция, например соли щавелевой кислоты, могут образоваться при осветлении и очистке растворов. Оба щелочноземельных иона можно определить комплексометрическим титрованием после экстракции соляной кислотой.

Присутствие железа мешает во многих случаях использования активного угля, поскольку трехвалентное железо часто образует окрашенные соли или комплексы. Кроме того, трехвалентное железо промотирует многие окислительные процессы, представляющие собой нежелательные побочные реакции. Содержание железа, растворимого в воде или кислоте, часто является важным критерием применимости активного угля. Аналитическое определение осуществляется экстракцией железа водой или соляной кислотой с последующим комплексометрическим или колориметрическим титрованием с тиоцианатом или фенантролином.

Вредной примесью в активных углях является марганец. Он придает воде неприятный привкус, если содержится в углях, используемых в процессе водоочистки при производстве прохладительных напитков, а также проявляет каталитическое

действие, отмечаемое, например, при производстве покрышек (см. раздел 12.4). Аналитическое определение проводится колориметрированием после вытяжки бисульфатом калия и окисления до перманганата.

Следы меди в активных углях проявляют токсическое действие. Поэтому во многих случаях применения активного угля в фармацевтической и пищевой промышленности устанавливается предельно допустимое содержание меди, обычно определяемое как количество меди, растворимой в азотной кислоте. Ионы меди оказывают вредное действие в отдельных процессах, в которых активные угли используются в качестве катализаторов; здесь содержание меди также должно находиться в определенных пределах. Определение меди в азотнокислотной вытяжке можно провести колориметрически батокупроином. Когда представляет интерес знание общего содержания меди в образце, следует применять вытяжку бисульфатом калия, поскольку медь плохо растворяется в азотной кислоте. Однако в большинстве случаев вполне достаточно сведений о количестве меди, растворимой в кислоте.

Иногда важно знать содержание щелочи в активном угле. Однако обычно нежелательно лишь большое содержание ионов щелочных металлов, которое количественно легко определяется пламенной фотометрией солянокислотной вытяжки.

Для оценки импрегнированных или отработанных активных углей иногда имеют значения сведения о других катионах. В этих случаях следует воспользоваться соответствующими справочниками по аналитической химии; кроме разнообразных колориметрических методов анализа применяются и спектроскопические способы.

Определение анионов. Хлорид-ионы из-за высокой растворимости нежелательны во многих процессах, использующих активные угли, особенно когда обрабатываемый продукт, например высокочистый глицерин, должен быть свободен от хлоридов. Хлориды обычно экстрагируются азотной кислотой и определяются аргентометрическим способом Волхарда или фотометрическим измерением мутности при образовании осадка хлорида серебра.

Содержание сульфат-ионов в активных углях можно определять весовым методом по сульфату бария в азотнокислотной вытяжке.

Угли, полученные химическим активированием с фосфорной кислотой, а также нейтрализованные фосфорной кислотой, содержат фосфаты. Определение фосфатов проводится в солянокислотной или азотнокислотной вытяжке с помощью ванадат-молибдатного метода.

Обычно активные угли, прошедшие отмывку азотной кислотой для снижения зольности, содержат нитраты. Аналитическое определение нитратов можно провести с реактивом Лунге

(сульфапиловая кислота с α -нафтиламином) в водной вытяжке после восстановления нитрат-иона до нитрит-иона.

Присутствие сульфида определяется только качественно с помощью реактивной бумаги, содержащей ацетат свинца. В соответствии с DIN 51724 [21] можно определить и общее содержание серы. Пробу растворяют по способу Эшка и затем определяют содержание серы. С помощью аппарата Викбольда (аналогично DIN 53584) можно определить долю серы, имеющей валентность меньше шести.

5.4. АДСОРБЦИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Изотерма адсорбции определенного вещества представляет практический интерес для характеристики активного угля, используемого при рекуперации растворителей. Большое теоретическое значение имеют изотермы адсорбции для расчета удельной поверхности и распределения пор в активных углях. Кроме того, изотермы некоторых веществ (например, бензола, четыреххлористого углерода) используются для сравнительной оценки сорбционных свойств углей.

5.4.1. Определение удельной поверхности

Под удельной поверхностью обычно понимают площадь поверхности твердого тела, отнесенную к его массе. В пористом материале она представляет собой в основном «внутреннюю» поверхность, которую образуют многочисленные поры. В принципе, определение удельной поверхности основано на допущении, что изотерма адсорбции азота позволяет определить объем мономолекулярного покрытия. Используя известное значение посадочной площадки молекулы азота в адсорбированном состоянии, можно тогда рассчитать и удельную поверхность сорбента. В настоящее время для расчетов используют метод Брунауэра, Эмметта и Теллера (метод БЭТ) [22]. Основу этого метода составляет так называемое уравнение БЭТ:

$$m_A = \frac{m_M C p_r}{(1 - p_r)(1 - p_r + C p_r)} \quad (5.2)$$

где m_A — масса адсорбированного вещества на единицу массы адсорбента; m_M — масса адсорбта, необходимая для образования монослоя; C — константа уравнения БЭТ; p_r — относительное давление p/p_0 .

Преобразование этого уравнения к виду

$$p_r/m_A (1 - p_r) = 1/m_M C + (C - 1) p_r/m_M C \quad (5.3)$$

позволяет представить изотерму БЭТ в виде прямолинейного графика. Для практического применения метода БЭТ необходимо выполнить по меньшей мере 3—6 измерений в интервале $0,05 \leq p_r \leq 0,30$, например при $p_r = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ и $0,25$. По результатам измерений рассчитывают вначале

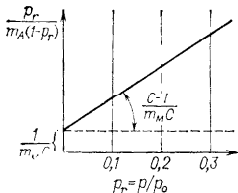


Рис. 5.11. Прямолинейная изотерма БЭТ.

выражение $p_r/m_A(1 - p_r)$. Используя полученные значения этого отношения и значения p_r , можно построить графическую зависимость $p_r/m_A(1 - p_r)$ от p_r (рис. 5.11). Наклон линий выражается в форме $(C - 1)/m_M C$, отрезок на ординате дает численное значение члена $1/m_M C$. Удельная поверхность O_s (в $\text{м}^2/\text{г}$) рассчитывается по формуле:

$$O_s = m_M N_L \cdot 16,2 \cdot 10^{20} / ME \quad (5.4)$$

где N_L — число Лошмидта, $N_L = 6 \cdot 10^{23}$; M — молекулярная масса азота; E — навеска активного угля, г.

Принято считать, что посадочная площадка молекулы азота при температуре 77,4 К составляет $0,162 \text{ нм}^2$ [23].

Наиболее точным и распространенным методом измерения адсорбции азота является объемный метод. Однако часто применяется и весовой метод измерения на очень чувствительных вакуумных микровесах. При этом необходимо тщательное термостатирование образца.

Удельная поверхность рассчитывается в соответствии с DIN 66131 [24]. По этому стандарту можно выполнить и упрощенный расчет. Например, с помощью так называемого метода одной точки можно провести прямую БЭТ через начало координат. Это возможно при допущении, что в уравнении (5.2) $C \gg 1$ и $1/C \ll p_r$. Отсюда $m_M = m_A(1 - p_r)$. Это упрощение послужило основой для разработки Хаулом и Дюмбреном автоматического прибора для измерения удельной поверхности [25].

Иногда вместо азота используются и другие газы со следующими значениями посадочных площадок (в нм^2) [25]:

Аргон при 77,4 К	0,138	Криптон при 77,4 К	0,202
Аргон при 90,2 К	0,138	Криптон при 90,2 К	0,214

При определении удельных поверхностей нередко значительные отклонения в результатах, особенно при замене одного адсорбтива на другой. Однако и при использовании азота наблюдаются расхождения в экспериментальных данных порядка $\pm 10\%$. Причиной служат многочисленные упрощения в уравнении БЭТ, например, допущения об одинаковой теплоте адсорбции для всех молекул первого адсорбционного слоя и о том, что в последующих слоях эта теплота равна теплоте конденсации. Несмотря на это метод БЭТ для определения удельной поверхности широко вошел в практику.

Удельную поверхность определяют также по методу Киселева [27], в котором для расчета используются изотермы адсорбции-десорбции, точнее, участок петли гистерезиса. Одна-

ко метод пригоден только для материалов, содержащих переходные поры.

На основании потенциальной теории Дубинина Каганер [28] вывел уравнение изотермы для области мономолекулярного покрытия, которым также можно пользоваться для расчета удельной поверхности.

Известен метод Липпенса и де Бура [29], в котором для расчета удельной поверхности используется толщина слоя адсорбента, определенная по методике БЭТ (см. также следующий раздел).

Другие методы определения удельной поверхности, например метод измерения газовой проницаемости по Блэйнсу [30], не нашли распространения. Исключение составляет измерение адсорбции иода, которое оказалось особенно ценным экспресс-методом в лабораторной практике. Способ, использующий малоугловое рассеяние рентгеновских лучей для расчета удельной поверхности, требует дорогостоящей аппаратуры и для углей с закрытыми порами дает искаженные (за счет поверхности этих пор) результаты.

5.4.2. Расчет распределения пор по размерам

Важным критерием оценки активного угля является распределение пор по радиусам или, иначе, распределение общего объема пор этого угля по их размерам. Расчет распределения пор обычно проводится по десорбционной ветви изотермы на основании так называемого уравнения Кельвина:

$$\ln p_r = 2V_M \sigma \cos \theta / rRT \quad (5.5)$$

где p_r — относительное давление; V_M — молярный объем; σ — поверхностное натяжение адсорбата; θ — угол смачивания (для азота близок к нулю); r — радиус пор; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Это уравнение определяет тесную взаимосвязь между относительным давлением адсорбтива и радиусом пор, в которых при достижении этого давления газ конденсируется или вновь испаряется.

Простейший способ определения распределения пор состоит в постепенной десорбции использованного для измерений газа из насыщенного активного угля. Десорбируемое на каждой ступени (посредством снижения парциального давления) количество адсорбата соответствует в этом случае объему пор, опустошающихся на этой ступени десорбции. Однако при этом следует помнить, что в процессе десорбции поры освобождаются не полностью, в них остается адсорбированный слой, толщина которого зависит от парциального давления. Эту зависимость можно определить для непористых тел и рассчитать математически. Наиболее известные методы расчета разработали Крэнстон и Инкли [32], Пирс [33] и Липпенс, Линсен и де Бур [34].

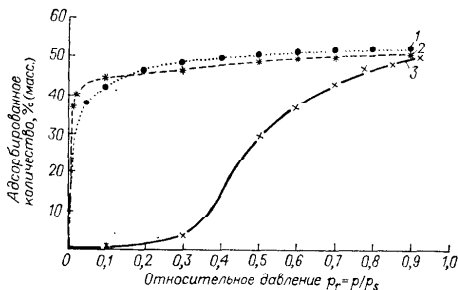


Рис. 5.12. Изотермы адсорбции:

1 — азот; 2 — пары бензола; 3 — пары воды.

Обычно для адсорбционно-структурного анализа используют изотерму адсорбции по азоту. Этот метод относительно трудоемкий и поэтому применяется только в некоторых специально оборудованных лабораториях. Определение распределения пор из изотермы обычно проводится по готовой вычислительной программе.

Измерения изотермы паров воды при комнатной температуре более просты и могут проводиться в каждой адсорбционной лаборатории. Однако установление равновесия водяного пара на активном угле происходит чрезвычайно медленно, поэтому уже несколько десятков лет во многих лабораториях, особенно в Европе, в качестве адсорбтива используют пары бензола. Расчет изотермы бензола по 6—10 точкам измерения позволяет практикам достаточно точно охарактеризовать активный уголь, особенно в случаях, когда различные виды углей сравниваются по одному относительному параметру.

Для практической оценки адсорбционной способности активного угля обычно достаточно измерить 3—4 точки изотермы бензола. На рис. 5.12 приведены изотермы адсорбции азота, водяного пара и бензола на типичном газовом угле.

Де Бур [35] предложил новый метод анализа изотермы, основанный на расчете так называемого t -распределения, т. е. толщины адсорбционной пленки (здесь t — относится к английскому «thickness»). Теория де Бура основана на представлениях о существовании адсорбционного равновесия между паром и поверхностью твердого тела. Если допустить, что покрытие, образующееся при определенном парциальном давлении, равномерно распределяется по поверхности твердого тела, тогда можно по объему адсорбата и поверхности БЭТ адсорбента рассчитать среднюю толщину покрытия. t -Распределение получают из графика зависимости толщины адсорбционной пленки, возрастающей с повышением парциального давления, от

парциального давления (или количества адсорбированного пара).

Для определения распределения пор можно использовать метод сравнения t -распределений для пористых тел с непористыми аналогами (рис. 5.13). На непористом твердом теле t -распределение имеет вид прямой, наклон которой соответствует значению удельной поверхности (рис. 5.13, a).

Если метод де Бура используется для микропористых адсорбентов, например газовых или рекуперационных активных углей, то в начальной области относительных давлений зависимость количества адсорбированного вещества, удельной

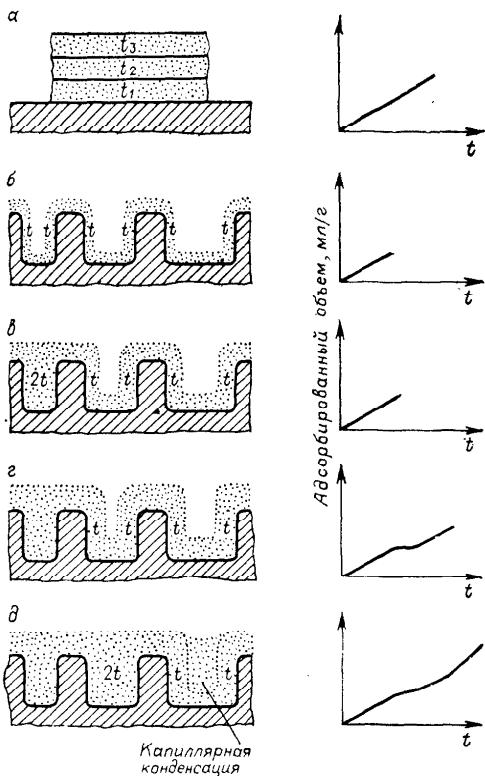


Рис. 5.13. Определение распределения пор по t -методу.

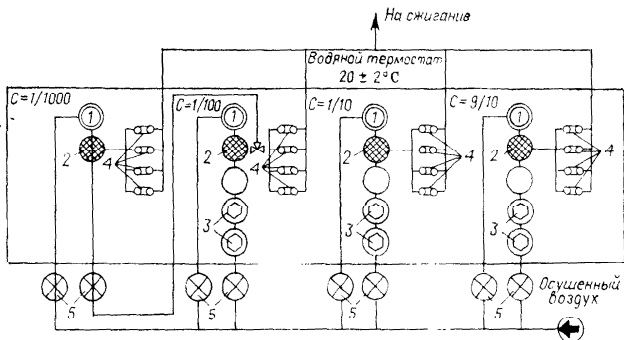


Рис. 5.14. Схема прибора для измерения изотермы адсорбции бензола:
1 — стеклянные спирали; 2 — смесительные сосуды; 3 — промывные склянки с бензолом;
4 — адсорбционные сосуды; 5 — расходомеры.

поверхности пор и толщины адсорбированного слоя t может быть представлена соотношениями:

$$\frac{\text{Адсорбированный объем}}{\text{Поверхность}} = \text{Толщина адсорбированного слоя } t$$

$$\frac{\text{Адсорбированный объем}}{\text{Толщина адсорбированного слоя } t} = \text{Поверхность}$$

и t -распределение остается линейным (рис. 5.13, б).

С повышением парциального давления наступает момент, когда в результате слияния поверхностного покрытия противоположных стенок пор заполняются первые субмикropopы (рис. 5.13, в). Поверхность этих пор исключается из дальнейшего адсорбционного процесса, отмечается перегиб кривой насыщения, которая затем идет параллельно оси абсцисс. Это означает отсутствие пор в этом интервале линейных размеров. По соответствующему участку на ординате можно определить объем заполненных пор с диаметром $2t$.

В ходе дальнейших измерений кривая может снова отклониться вверх, хотя наклон ее уменьшится в соответствии с имеющейся доступной поверхностью (рис. 5.13, г). Если с повышением парциального давления происходит капиллярная конденсация (рис. 5.13, д), появляется несоответствие между возрастающей адсорбционной емкостью и оставшейся поверхностью; на этом отрезке шкалы t -кривая характеризуется крутым подъемом [35].

При постоянном парциальном давлении величина t связана с так называемым диаметром Кельвина d и истинным диаметром пор D следующим образом:

$$D = d + 2t \quad (5.6)$$

Ниже приведены значения этих величин для различных парциальных давлений паров бензола [36]:

$p_r = p/p_0$	0,001	0,01	0,03	0,06	0,10	0,18	0,3
t , нм	0,024	0,166	0,284	0,344	0,38	0,42	0,47
d , нм	0,61	0,92	1,19	1,49	1,82	2,45	3,49
D , нм	0,64	1,25	1,77	2,18	2,58	3,29	4,43

$p_r = p/p_0$	0,4	0,6	0,7	0,8	0,85	0,9
t , нм	0,52	0,72	0,87	1,06	1,2	1,44
d , нм	4,58	8,32	11,8	18,8	25,8	39,9
D , нм	5,62	9,66	13,5	20,9	28,2	42,8

В настоящее время наряду с азотом наиболее часто для определения изотерм адсорбции применяется бензол. Основной

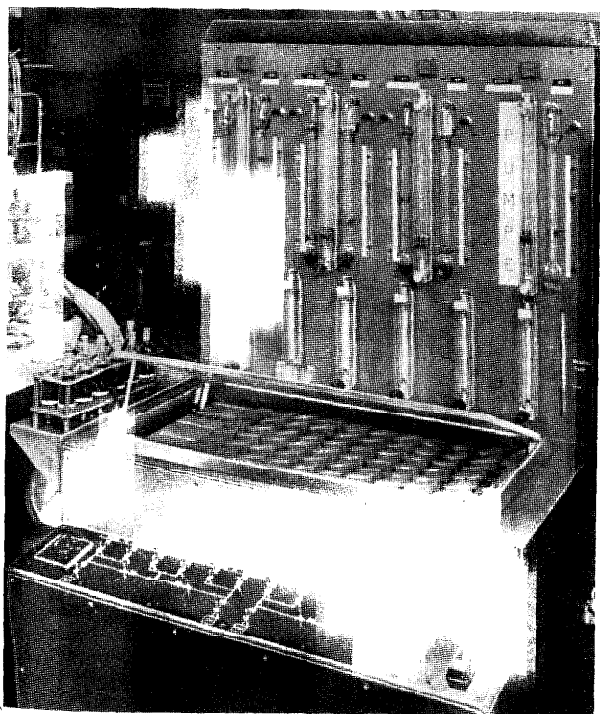


Рис. 5.15. Полуавтоматический прибор для измерения изотермы адсорбции бензола (Фотография Лаборатории адсорбционной техники GmbH).

причиной его широкого использования является сравнительно высокая стойкость бензола к разложению, исключая ошибки измерения, вызываемые продуктами разложения; однако токсичность бензола требует очень осторожной работы.

На практике опыт проводится в следующем порядке. Насыщенный парами бензола воздух смешивается в различных пропорциях с чистым воздухом, таким образом создается газозо-воздушный поток с относительными давлениями в пределах от 0,0001 до 0,95. В U-образных трубках или других соответствующих емкостях, помещенных в термостат, проводится насыщение образцов до постоянной массы, при этом опыт начинают с наибольшей концентрации, т. е. измеряется десорбционная ветвь петли гистерезиса.

На рис. 5.14 приведена схема классического аппарата с использованием в качестве адсорбтива бензола. В этом аппарате можно легко регулировать состав газовой смеси вручную; термостатирование осуществляется водяной ванной. Представленная на рис. 5.15 опытная аппаратура — полуавтоматическая; газовые потоки смешиваются автоматически; водяная баня заменена металлическим термостатом, поддерживающим постоянную температуру.

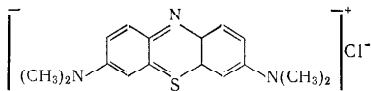
5.4.3. Определение адсорбции из растворов

Измерение адсорбции одного опытного вещества из раствора является недостаточным для характеристики распределения пор активного угля. Поэтому оценку активных углей проводят, сравнивая результаты измерений с помощью различных адсорбтивов; например, сравнивая адсорбцию относительно больших молекул мелассы и метиленового голубого или иода.

Мелассовое число. Меласса — темно-коричневая сложная смесь веществ, представляющая собой отходы производства сахара. Несмотря на сокращающееся применение активного угля в производстве сахарозы, осветление мелассы продолжает оставаться важным аналитическим методом, особенно для порошковых углей. Этот метод позволяет не только оценивать осветляющую способность активного угля, но также получать представление о распределении пор, так как с помощью мелассы определяется поверхность пор среднего размера с диаметром примерно от 2,8 нм. Широкое применение этого метода невозможно без стандартного раствора мелассы. С помощью такого раствора определяют количество стандартного активного угля (в мг), необходимое для 50 %-ного осветления. В последующих опытах по осветлению определяют количество испытываемого активного угля (в мг), необходимое для достижения такой же степени осветления. Полученное в этом испытании число миллиграммов активного угля принимается за его мелассовое число. Если требуется определить мелассовое число зернистых, формо-

ванных или грубодисперсных порошковых углей, их необходимо предварительно измельчить в порошок.

Адсорбция метиленового голубого. Адсорбция метиленового голубого дает представление о поверхности активного угля, образованной порами с диаметрами больше 1,5 нм. Молекула метиленового голубого



имеет относительно большие линейные размеры, тем не менее с помощью адсорбционных опытов на силикатах со слоистой структурой решетки было установлено, что вследствие резонанса трех колец молекула этого красителя адсорбируется как плоская пластина [37].

Титр метиленового голубого по DAB 7 определяется следующим образом [38]. К 200 мг* измельченного сухого активного угля через 5 мин отдельными порциями при встряхивании добавляют раствор метиленового голубого (1,5 г метиленового голубого «Мерк» качества «медицинский, химически чистый, свободный от хлорида цинка» в 1 л раствора). Таким образом, адсорбция метиленового голубого проводится до нулевой остаточной концентрации. Титром метиленового голубого считается число миллилитров обесцвечивающегося раствора.

В США число метиленового голубого определяют подобным образом. При этом 15 мг измельченного в порошок угля при перемешивании титруют раствором метиленового голубого (1 г/л) до тех пор, пока также через 5 мин не прекратится обесцвечивание раствора. Число миллиграммов метиленового голубого, которое адсорбирует 1 г активного угля, принимают за число метиленового голубого. Титр стандартного раствора метиленового голубого, приготовленного по DAB 7, соответствует американскому числу метиленового голубого 7,5, а по DAB 6—15.

В СССР адсорбция метиленового голубого проводится из 0,15 %-ного раствора красителя; определяется число миллиграммов метиленового голубого, поглощаемое одним граммом активного угля при обесцвечивании раствора.

Применяемый в японской промышленности стандартный метод (TIS 4.1.2) основан на адсорбции метиленового голубого из раствора с концентрацией 1,2 г/л; после 5-минутного встряхивания с активным углем раствор фильтруют через предварительно пропитанную раствором метиленового голубого фильтровальную бумагу. Таким образом можно свести к минимуму

* При определении титра метиленового голубого по DAB 6 использовалось 100 мг активного угля.

ошибки за счет потери красителя на бумаге. Количество опытного раствора увеличивают до тех пор, пока не будет достигнута остаточная стандартная окраска.

Адсорбция фенола. В DIN 19603 [12] описан способ оценки активных углей для водоочистки по адсорбции фенола. Согласно этому способу на различных навесках измельченного в порошок угля определяется изотерма Фрейндлиха. Затем графически оценивается адсорбционная емкость при равновесной концентрации фенола 1 мг/л, которая принимается за адсорбционную емкость по фенолу в соответствии с DIN 19603 (рис. 5.16). Обычно в целях сравнения для характеристики подъема изотермы приводится также адсорбционная емкость при концентрации фенола 0,1 мг/л.

Для полной оценки углей, используемых при водоподготовке, адсорбционная емкость по фенолу при концентрациях 1 и 0,1 млн⁻¹ недостаточа. В этих случаях можно получить более полную характеристику с помощью так называемого фенольного числа, которое принято за стандартное определение Американской ассоциацией водоснабжения [39]. В соответствии с этим стандартом определяется количество активного угля (в мг), необходимое для снижения концентрации фенола в водном растворе от 100 до 10 млрд⁻¹. Расчет также проводится по изотерме Фрейндлиха.

Адсорбция алкилбензолсульфоната. При подготовке питьевой и технической воды, а также при очистке сточных вод во многих случаях адсорбция алкилбензолсульфоната является важной характеристикой при выборе активного угля. В основном используется додецилбензолсульфонат; испытания проводятся на порошковом угле. После определения изотермы Фрейндлиха адсорбционная емкость (подобно емкости по фенолу) определяется относительно остаточной концентрации 1,0 и 0,1 млн⁻¹.

Адсорбция иода. Измерение адсорбции иода стандартизировано в ASTM 1510—60. В соответствии с этим методом под иодным числом активного угля понимают количество иода (в мг), которое может адсорбировать 1 г этого угля в порошкообраз-

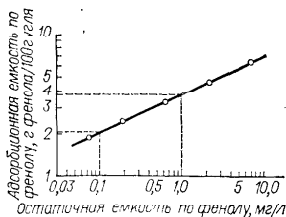


Рис. 5.16. Изотерма адсорбции фенола.

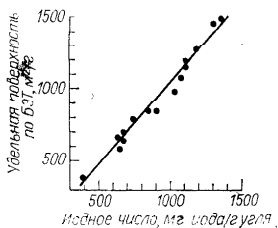


Рис. 5.17. Зависимость иодного числа от удельной поверхности активного угля.

ной форме из разбавленного водного раствора иода; остаточная равновесная концентрация иодного раствора должна быть 0,02 н. При получении остаточных концентраций в пределах 0,007—0,03 н. пользуются поправочными коэффициентами. Предполагается, что при равновесной концентрации 0,02 н. иод адсорбируется в виде монослоя. Поэтому существует зависимость между иодным числом активного угля и его удельной поверхностью, которую можно определить, например, по БЭТ.

Значения удельной поверхности активных углей с очень большой удельной поверхностью, определяемые по иодному числу, оказываются заниженными. Это объясняется тем, что иод адсорбируется в основном на поверхности пор с диаметрами значительно более 1 нм, а при большой удельной поверхности возрастает доля тонких пор, которые недоступны молекулам иода (рис. 5.17).

При изменении навески можно определять иодное число по DIN 53582 [40]. Измерения по этому способу, разработанному вначале для саж, требуют уменьшения навески до 0,1 г из-за высокой активности углей.

5.5. ДРУГИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

5.5.1. Ртутная порометрия

Распределение макропор в активном угле определяется с помощью ртутной порометрии [41]. Этот метод основан на том, что жидкая ртуть не смачивает активный уголь, а заполняет мелкие поры только под действием внешнего давления, которое является функцией размера пор:

$$pr = 2\sigma \cos \theta \quad (5.7)$$

где p — давление, дин/см²; r — радиус пор, нм; σ — поверхностное натяжение ртути, $\sigma = 480$ дин/см; θ — угол смачивания ртути, $\theta \approx 141,3^\circ$.

При допущении цилиндрической формы пор получена следующая зависимость:

$$r = 75000/p \quad (5.8)$$

При использовании метода ртутной порометрии применяются регистрирующие устройства, которые определяют количество ртути, заполняющей поры при медленно поднимающемся давлении в интервале 0—100 МПа. По диаграммам можно рассчитать радиусы и объемы пор [42].

5.5.2. Определение длины слоя половинного поглощения хлора по DIN 19603

При определении каталитической активности зерненого активного угля по отношению к хлорсодержащей воде исследуемый образец кипятят и после осушки засыпают в динамическую трубку. Легким уплотнением при встряхивании высоту

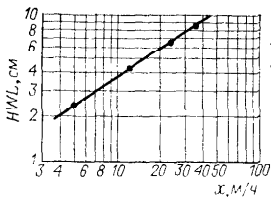


Рис. 5.18. Зависимость длины слоя половинного поглощения хлора от скорости потока (размер зерен угля 1—3 мм).

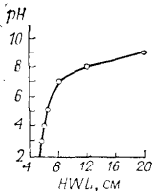


Рис. 5.19. Зависимость длины слоя половинного поглощения хлора от pH (размер зерен угля 1—3 мм).

слоя доводят приблизительно до 100 мм; сечение слоя должно составлять по меньшей мере 30 мм. При скорости потока 36 м/ч через навеску угля пропускают воду с содержанием хлора около 5 мг/л. В течение 30 мин от начала испытаний длина слоя половинного поглощения хлора HWL (в см), определяемая по отношению концентраций на входе и выходе из слоя, составляет:

$$HWL = 0,301H/\lg(C_0/C_K) \quad (5.9)$$

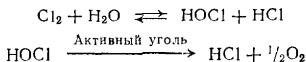
где H — высота слоя угольной шихты, см; C_0 — концентрация на входе, млн^{-1} ; C_K — концентрация на выходе, млн^{-1} .

Длина слоя половинного поглощения хлора обратно пропорциональна внешней поверхности зерен активного угля. Это значит, что тонкодисперсные угли характеризуются меньшей длиной слоя половинного поглощения хлора (см. раздел 11.4.1). Влияние скорости потока на эту величину показано на рис. 5.18; при этом можно произвести пересчет значений HWL от стандартной скорости $36 \text{ м/ч} = 1 \text{ см/с}$ к другой скорости x (в см/с) по уравнению:

$$HWL_x = HWL_1 \sqrt{x} \quad (5.10)$$

где HWL_x — длина слоя половинного поглощения хлора при скорости потока жидкости x , см/с; HWL_1 — длина слоя половинного поглощения хлора при скорости потока жидкости 1 см/с.

Обмен хлора, который присутствует в воде в равновесии с соляной и хлорноватистой кислотой, происходит при контакте с активным углем по реакциям:



и в значительной степени зависит от формы связи хлорноватистой кислоты. Поскольку натриевая соль значительно устойчивее свободной кислоты, разложение хлора при $\text{pH} > 7$ замедляется и длина слоя половинного поглощения хлора возрастает (рис. 5.19).

5.5.3. Определение длины слоя половинного поглощения фенола

При известных значениях длины слоя половинного поглощения хлора можно получить также длину слоя половинного поглощения фенола. Для этого измеряется поглощение фенола определенной навеской угля за 30 мин. Сравнение длины слоя половинного поглощения фенола за 30 и 60 мин с результатами статической адсорбции фенола (см. раздел 5.4.2) дает представление о кинетических свойствах активного угля.

5.5.4. Определение адсорбционной емкости по четыреххлористому углероду

В США для характеристики углей, используемых для очистки воздуха, в качестве адсорбтива применяется четыреххлористый углерод. В соответствии с ASTM D 3467—76 осушенный воздушный поток насыщается четыреххлористым углеродом при 0 °C, затем нагревается до 25 °C; при этой температуре измеряют концентрацию четыреххлористого углерода в потоке. Она составляет 34 % от концентрации насыщения. Поток воздуха пропускают со скоростью 16,67 см/с через слой осушенного угля высотой 10 см, помещенный в U-образную или прямую трубку. Затем определяют время защитного действия по четыреххлористому углероду, которое представляет собой время удерживания этого вещества слоем активного угля до момента проскока, обнаруживаемого по зеленой окраске пламени в бунзеновской горелке со спиралью из медной проволоки на выходе из слоя (проба Бейльштейна). При дальнейшем насыщении до постоянной массы получают количество адсорбированного пара, отнесенное к навеске угля [в % (масс.)], которое принимают за меру активности угля по четыреххлористому углероду. В принципе, второй метод представляет собой определение одной точки изотермы и как таковой, естественно, имеет лишь относительную ценность.

6. ОЧИСТКА ВОЗДУХА И ГАЗОВ

6.1. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ

Конструктивная форма адсорберов для очистки воздуха и газов в основном зависит от необходимого срока службы активного угля в определенных условиях. В равной степени имеют большое значение возможность или необходимость регенерации активного угля, а также объемы очищаемого газа.

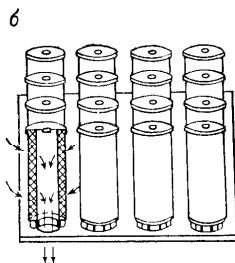
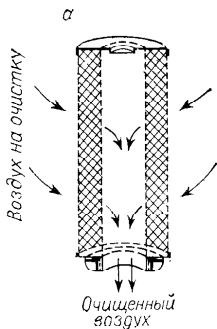


Рис. 6.1. Фильтр с активным углем для очистки воздуха:

а — патрон с активным углем для очистки воздуха; б — батарейный фильтр.

6.1.1. Нерегенерируемый воздушный фильтр

Для очистки поступающего или отходящего воздуха с незначительной степенью загрязнения применяются в основном конструкции фильтров, обладающих большой поверхностью и малой длиной слоя шихты. Это достигается использованием цилиндрических фильтров с развернутой шихтой или плоских кассет, часто расположенных в зигзагообразном порядке (рис. 6.1 и 6.2). Фильтрующие элементы можно соединять в сборках блоков различной величины (см. раздел 6.4.2).

6.1.2. Воздушный фильтр с регенерированием угольной шихты

При рекуперации растворителей часто используются адсорберы неподвижного слоя с опорной решеткой, на которую помещается промежуточный слой, способный аккумулировать теплоту. В зависимости от размеров аппаратов могут применяться вертикальные, в основном цилиндрические (рис. 6.3), или горизонтальные (рис. 6.4) адсорберы. Воздух на очистку подается снизу вверх. Для непрерывного процесса требуются два или три однотипных адсорбера, которые работают поочередно. Кольцевые адсорберы (рис. 6.5) с неподвижным слоем используются, например, в процессе «Адсокс» [1] для очистки воздуха и регенерируются горячим газом.

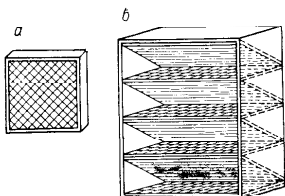


Рис. 6.2. Фильтрующая кассета (а) и коробчатый фильтр с 8 зигзагообразно расположенными кассетами (б).

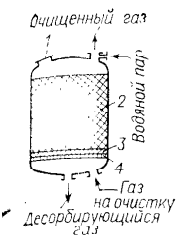


рис. 6.3. Вертикальный адсорбер:

1 — люк; 2 — активный уголь; 3 — теплооборитник; 4 — опорная решетка.

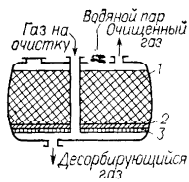


рис. 6.4. Горизонтальный адсорбер:

1 — активный уголь; 2 — теплооборитник; 3 — опорная решетка.

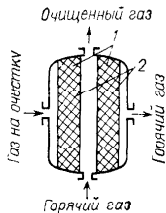


рис. 6.5. Кольцевой адсорбер:

1 — кольцевой угольный слой; 2 — активный уголь.

6.1.3. Воздушные и газовые фильтры с внешним реактивированием

Кольцевые адсорберы и шахтные печи с прямоугольным сечением [2—4] могут также работать как реакторы с движущимся слоем. Иногда адсорберы с движущимся слоем устанавливаются в горизонтальном положении [5]. В адсорбере такого типа трудно достичь равномерного распределения частиц в нижнем слое активного угля, адсорбент испытывает сильные механические нагрузки и должен обладать чрезвычайно высокой прочностью. Поэтому в настоящее время горизонтальные адсорберы с движущимся слоем еще не получили широкого распространения. Адсорберы с движущимся слоем используются в процессах, допускающих короткий срок службы слоя и высокое содержание пыли в выходящем газе, хотя в них предусмотрено отделение пыли и мелких частиц, образующихся при разрушении адсорбента.

Внешнее реактивирование активного угля производится во вращающихся печах или печах с псевдоожиженным слоем.

6.2. РЕКУПЕРАЦИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

6.2.1. Общие сведения

Одним из старейших процессов очистки воздуха является рекуперация паров растворителей посредством адсорбции на активном угле. Уже в 1917 г. были построены первые рекуперационные установки «Суперсорбон». В них использовалась способность активного угля адсорбировать парообразные растворители на своей поверхности. После насыщения адсорбента проводится десорбция паров, главным образом с помощью водяного пара. На завершающей стадии конденсации получают

смесь воды с растворителем, которую можно разделить дробной перегонкой или ректификацией.

В большинстве случаев к необходимости создания рекуперационной установки приводят соображения рентабельности, при этом эксплуатационные расходы на целесообразно сконструированную установку незначительны по сравнению с экономией от рекуперации растворителей. Нередко отсасывать и адсорбировать разбавленные растворители вынуждают требования техники безопасности, чтобы в рабочем помещении не создавались взрывоопасные концентрации паровоздушной смеси. При достижении максимально допустимых концентраций или предельных значений выбросов приходится вводить в действие установки с активным углем, даже если они нерентабельны и извлеченные растворители окунают лишь часть эксплуатационных затрат. Это особенно касается случаев использования смесей растворителей. Ниже приведены типичные растворители, применяемые в различных отраслях промышленности, которые можно рекуперировать на активном угле:

Производство пленки и фольги	Диэтиловый эфир, ацетон, метилэтилкетон, спирты, хлорметилен, тетрагидрофуран
Предприятия глубокой печати	Толуол, бензин, трихлорэтилен, гексан
Обезжиривание металлов	Трихлорэтан, трихлорэтилен, перхлорэтилен
Резиновая промышленность	Бензин, бензол, толуол
Производство вискозы и искусственного шелка	Сероуглерод
Очистка химических реактивов	Перхлорэтилен, фторсодержащие углеводороды
Производство искусственной кожи и волокон	Спирт, ацетон, гексан, толуол, эфир, диметилформамид
Производство клеев и адгезивов	Бензин, гексан, толуол

Концентрация паров растворителей в очищаемом воздухе редко превышает 10 %, обычно же она составляет 1 % и даже меньше. Как следует из изотерм адсорбции паров различных растворителей (см. рис. 5.12), адсорбция этих паров при низких концентрациях может быть также эффективной; однако из соображений рентабельности необходимо производить очистку по возможности насыщенным паром, исключая подсос воздуха через уплотности. При строгом соблюдении этих требований, например, на предприятиях глубокой печати и в некоторых процессах крашения и мелования можно достичь почти 100 %-ной рекуперации растворителя. На рис. 6.6 показана установка по рекуперации толуола на предприятии глубокой печати. Для эффективной рекуперации растворителей необходимы конструкции, позволяющие свести к минимуму потери в водном конденсате и потери, обусловленные проскоком при переключении и продувке адсорбера в процессе осушки.

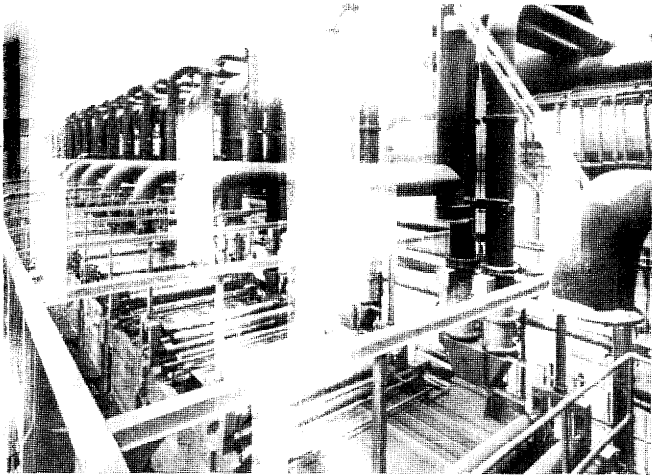


Рис. 6.6. Забор отходящего воздуха для рекуперации растворителей (фотография Lurgi).

6.2.2. Типы и параметры адсорберов

Обычно для рекуперации растворителей применяются адсорберы неподвижного слоя, причем малогабаритные адсорберы представляют собой в большинстве случаев вертикальные цилиндрические фильтры (рис. 6.7 и 6.8). Крупногабаритные адсорберы обычно имеют цилиндрическую форму и устанавливаются горизонтально (рис. 6.9).

Высота шихты составляет 50—100 см, редко больше. Шихта активного угля часто наносится на опорный слой из кварцевого гравия или другого керамического материала. Таким образом устанавливается прямой контакт активного угля с находящейся в нижней части аппарата проволочной или перфорированной сеткой и достигается более равномерное распределение очищаемого воздуха. Этот опорный слой выполняет функцию аккумулятора теплоты, который нагревается в процессе регенерации водяным паром, а затем отдает теплоту воздуху, направляемому на осушку слоя. Известны также системы, в которых инертные керамические шарики служат одновременно несущим слоем для незакрепленного слоя ситоткани.

Для заполнения адсорбера используются цилиндрические гранулы активного угля, так как благодаря такой форме они позволяют создавать плотные слои без каналаобразования.

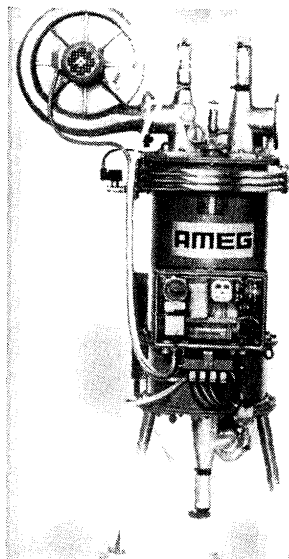


Рис. 6.7. Вертикальный малогабаритный адсорбер для рекуперации растворителей (фотография Ameg).

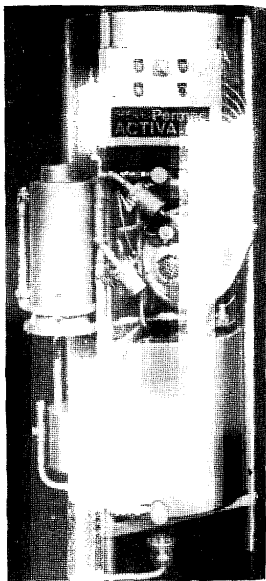


Рис. 6.8. Двойной адсорбер для рекуперации растворителей производительностью по воздуху 500 м³/ч (фотография Böhler & Weber).

В большинстве случаев очищаемый газ направляется снизу вверх. Линейные скорости потоков составляют около 50 см/с для быстро адсорбирующихся паров (например, хлорсодержащих углеводородов) и около 30 см/с для паров других растворителей. При рекуперации чрезвычайно летучих растворителей скорость потока снижают, однако в этих случаях необходимо предусматривать отвод теплоты адсорбции от замедленного воздушного потока. Это часто достигается размещением охлаждающих змеевиков в угольной шихте.

Некоторые растворители частично разлагаются при контакте с горячим или влажным активным углем, например, при регенерации водяным паром. Так, хлорсодержащие углеводороды выделяют соляную кислоту, эфиры гидролизуются, а кетоны типа ацетона, метилэтилкетона или метилизобутилкетона, образуют уксусную кислоту, диацетил или другие продукты разложения. В этих случаях необходимо использовать либо аппараты из высококачественной стали, либо адсорберы с керамиче-

ческой кладкой или синтетическим покрытием. Если коррозионно-активные компоненты уже содержатся в засасываемом воздухе, их можно удалить перед адсорбцией водной промывкой.

6.2.3. Режим работы установок рекуперации растворителей

Процесс рекуперации растворителей состоит из 4 основных стадий: адсорбции, десорбции, осушки и охлаждения.

Адсорбция. Эта стадия процесса продолжается до выхода адсорбционной зоны из слоя угля и достижения предельной проскоковой концентрации. Размеры адсорбера и скорость потока следует подбирать таким образом, чтобы продолжительность работы слоя до проскока совпадала с производственными циклами (например, была бы равна 8 ч, т. е. продолжительности рабочего дня; регенерация проводится ночью). Однако во многих случаях при проскоке необходимо переключение на второй адсорбер (сдвоенные аппараты), которое осуществляется вручную или посредством реле времени. Более рентабельна автоматическая система переключения, управляемая датчиком концентраций.

Десорбция. Регенерация насыщенного активного угля проводится в основном водяным паром при 120—140 °С; в случае высококипящих растворителей требуются соответственно более высокие температуры пара.

При отпаривании в направлении сверху вниз можно экстракцией элюировать определенную часть растворителей еще до достижения конечной температуры слоя. Таким образом, во многих случаях ведется осторожная десорбция, что очень важно для легко разлагающихся растворителей. Иногда встречаются установки с дополнительными нагревательными системами в угольном слое, обеспечивающими внешний обогрев; в этих случаях сокращается расход пара и возрастает концентрация конденсата. Приведенная на рис. 6.10 зависимость является типичным примером, показывающим, что с увеличением времени десорбции соотношение вода:растворитель в конденсате становится все более неблагоприятным. Обычно для нагревания системы и десорбции растворителя требуется лишь половина десорбирующего пара, основное количество пара расходуется на промывку. Это соотношение может изменяться на очень влажных активных углях, так как десорбция адсорбированной на них воды потребует больших энергетических затрат.

Таким образом, производственная мощность адсорбера с угольным слоем должна снижаться при рекуперации растворителей из воздуха с высокой относительной влажностью или

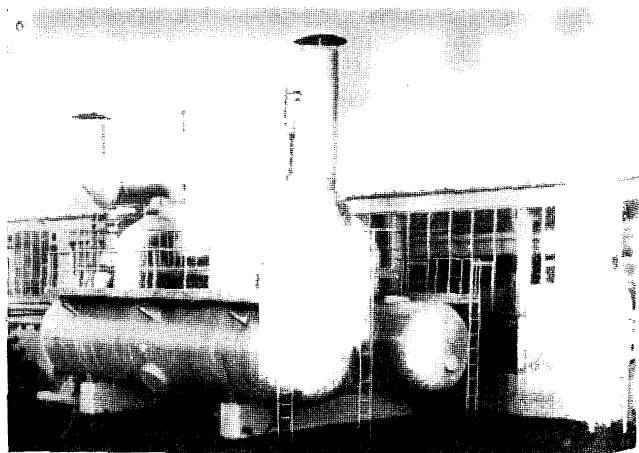
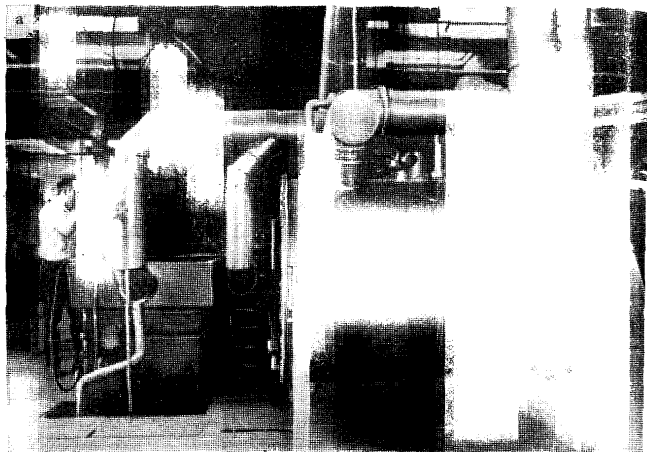
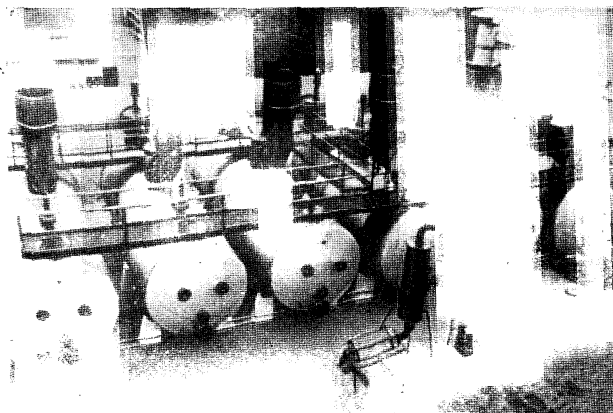
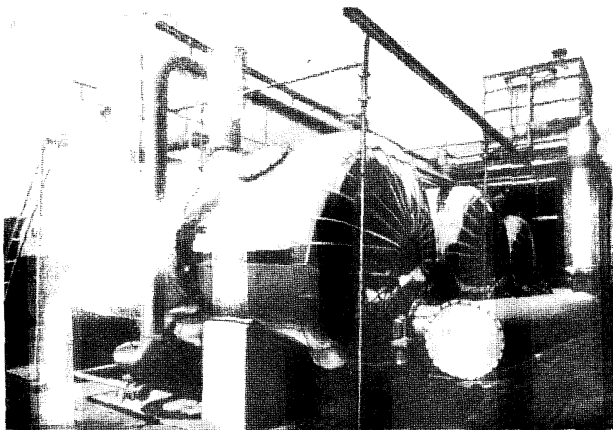


Рис. 6.9. Горизонтальные крупногабаритные адсорберы для рекуперации растворителей (фотография Silica Gel) (б), 40 000 м³/ч (фотография Omnialex) (в) и 150 000 м³/ч (фото-)



производительностью по воздуху 2000 м³/ч (фотография Böhler & Weber) (а), 35 000 м³/ч
 (фотография Lurgi) (б).

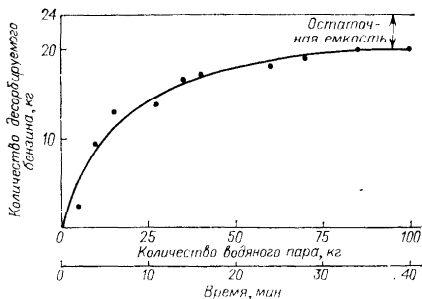


Рис. 6.10. Зависимость количества десорбируемого растворителя от времени и количества пара.

при использовании влажного пара в качестве десорбирующего агента. Поэтому соотношение расход пара : количество извлеченных растворителей представляет интерес только при оценке степени десорбции. Обычно из соображений экономии процесс десорбции прекращают при достижении определенной остаточной емкости; в повторных циклах рекуперации учитывается снижение исходной адсорбционной способности. В большинстве случаев для десорбции паром достаточно 30—40, реже 60 мин; в значительной степени это зависит от влажности используемого пара.

Осушка. При завершении процесса вытеснительной десорбции паром поры активного угля и промежутки между зернами шихты насыщены водяным паром. Это значительно снижает адсорбцию многих растворителей в повторных циклах. Поэтому уголь следует осушить, что осуществляется обычно нагретым воздухом или сухим паром. Поскольку в мертвом объеме аппарата и в пространстве между зернами шихты имеются остаточные растворители, хотя и десорбированные, но еще не выведенные из адсорбера, при осушке может произойти кратковременный (несколько секунд, максимум — одна-две минуты) проскок растворителей. Их можно уловить конструктивными средствами (замкнутая циркуляция воздуха [6], многоступенчатые адсорбционные установки). Для достижения высокой степени рекуперации необходимо следить за полным удалением остаточной влаги из углей. Влажные угли проявляют тенденцию к размытым проскокам в присутствии остаточной влаги; это особенно характерно для рекуперации легколетучих растворителей.

Охлаждение. После осушки следует стадия охлаждения угольной шихты по меньшей мере до 40 °С. Контакт растворителя с горячим углем может привести к экзотермическим реакциям разложения или окисления, которые в экстремальном случае вызывают местный разогрев и самовоспламенение.

угольной шихты. Расход охлаждающего воздуха в зависимости от конструкции адсорбера составляет 50—200 м³ на 1 т активного угля.

6.2.4. Разновидности рекуперационных процессов

Существует ряд растворителей, например перхлорэтилен, которые можно извлекать без охлаждения и осушки адсорбционной шихты. Этот процесс успешно осуществляется в адсорбере, который обладает достаточно высокой теплоемкостью, благодаря изоляции и соответствующим габаритам, а также размещению в нем теплоаккумулирующих слоев.

На небольших предприятиях используются главным образом одиночные адсорберы, однако при больших объемах растворителей предпочитают системы из двух и более аппаратов. В таких системах очистка отходящего воздуха производится при одновременной регенерации одного из адсорберов. Очень выгодна система из трех адсорберов, когда два адсорбера работают в цикле адсорбция — десорбция, а третий регенерируется или является резервным. Адсорбер, запущенный в действие первым, не следует отключать при проскоке; адсорбционная зона переходит во второй адсорбер, так что первый адсорбер достигает почти равновесного насыщения (см. раздел 3.7). Поскольку требуемое для регенерации количество пара мало зависит от степени насыщения шихты активного угля, при таком ведении процесса получается сравнительно благоприятное отношение расхода пара к количеству извлекаемого растворителя.

При рекуперации растворителей из нагретого воздуха его необходимо охлаждать на входе в адсорбер. Верхний температурный предел для эффективной рекуперации растворителей составляет 50 °С, наиболее благоприятным является интервал температур 20—30 °С.

Большое влияние на эффективность рекуперации растворителей имеет и относительная влажность очищаемого воздуха. Это влияние особенно заметно, например, при очистке отходящего воздуха сушилки или в случаях, когда адсорбции предшествует промывка растворителей водой для удаления неорганических примесей (например, соляной кислоты или аммиака).

Несмотря на гидрофобный характер активного угля влажные газовые потоки вызывают насыщение активных углей водой, особенно если относительная влажность превышает 60 % (см. рис. 3.7). При низких парциальных давлениях паров растворителей это ведет к снижению адсорбционной способности; падение производительности проявляется сильнее при адсорбции низкокипящих растворителей по сравнению со средне- и высококипящими. О влиянии водяного пара при 50 и 70 %-ной относительной влажности на адсорбцию толуола из воздуха при различных парциальных давлениях толуола (различной концентрации его паров в воздухе) можно судить по приведенным ниже значениям адсорбционной емкости активного угля суперсорбон

WS IV, полученным в процессе совместной адсорбции толуола (в числителе) и водяного пара (в знаменателе)

Концентрация паров толуола, г/м ³	0,1	0,5	2	5	10	20
Адсорбционная емкость, % (масс.), при адсорбции из воздуха с относительной влажностью						
0%	28	36	40	42	45	46
50%	22/5	31/3	36/3	38/3	41/3	43/2
70%	16/22	27/17	33/8	36/7	38/6	39/5

Наряду с падением равновесной емкости насыщения можно заметить, особенно на предварительно увлажненных активных углях, снижение скорости диффузии и соответственно скорости адсорбции, поскольку обменные реакции в порах протекают медленно. На практике это проявляется в удлинении зон массопередачи. По этой причине часто необходим подогрев очищаемого воздуха для снижения относительной влажности менее 70 %. Однако во многих случаях подобный эффект заметно слабее вредного действия воды, наблюдаемого при поглощении чрезвычайно низкокипящих веществ.

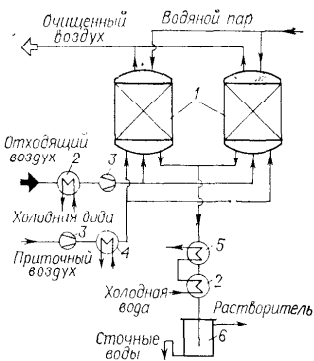
Иногда приходится очищать воздушный поток, нагретый до высокой температуры, например, воздух из сушильных установок. В зависимости от температуры кипения растворителя поглощающая способность активного угля при известных условиях сильно снижается. В этом случае очищаемый воздух можно предварительно охладить и наступающее при этом насыщение водяным паром скомпенсировать добавлением по возможности сухого свежего воздуха, как показано на рис. 6.11. Несмотря на нежелательное разбавление адсорбтива такой способ ведения процесса часто представляет единственную возможность рекуперации растворителей в подобных условиях. Ниже на примере адсорбции бутилацетата показано восстановление адсорбционной способности активного угля суперсорбон WS IV с понижением температуры:

Концентрация бутилацетата, г/м ³	0,5	1,0	3,0	5,0	10,0	20,0	30,0
Адсорбционная емкость, % (масс.), при температуре							
20 °C	35	40	44	47	50	50	51
40 °C	30	35	41	44	45	46	46
60 °C	22	26	33	36	38	41	42

Часто разложение растворителей на активном угле приводит к следующим осложнениям: сокращается выход целевого продукта и образуются кислые продукты разложения, ускоряющие коррозию аппаратуры. Кроме того, положительный тепловой эффект реакций разложения может вызвать разогрев угольной шихты, дальнейшее разложение растворителя, а в экстремальных случаях даже самовоспламенение адсорбента. По этой

рис. 6.11. Схема рекуперации растворителей с добавлением свежего воздуха:

1 — адсорберы с активным углем; 2 — холодильники; 3 — вентиль; 4 — подогреватель воздуха; 5 — конденсатор; 6 — сепаратор.



причине, например, рекуперация циклогексанона или метилэтилкетона практически невозможна. Такие растворители используются в смеси с другими растворителями, чтобы снизить локальную концентрацию веществ, разлагающихся на активном угле. Дополнительное увлажнение воздуха, которое обычно нежелательно, иногда необходимо для адсорбции на угле влаги, выполняющей функцию хладагента.

На рис. 6.12 показан разогрев угольной шихты адсорбера на различной высоте при адсорбции растворителей (толуола, метилэтилкетона и их смеси при $p/p_0 = 0,1$) из воздушного потока. Кривые показывают, что поглощение метилэтилкетона в чистом виде приводит к разогреву слоя угля почти до 60°C , тогда как в смеси с толуолом происходит обычное нагревание на 30°C . Следует также отметить и большую безопасность процессов в автоматически управляемых системах из нескольких адсорберов.

При исследовании экономичности различных систем рекуперации растворителей в цветной металлургии Фрёлх [7] пришел к заключению, что самым рентабельным является одиночный адсорбер мощностью 7000 кг растворителя в год и вдвоенные аппараты, перерабатывающие до 13 000 кг растворителя в год. Ввиду возрастающей стоимости растворителей и более строгих законов по защите окружающей среды подобные ограничения, обусловленные экономическими причинами, должны быть ослаблены.

Интересен вариант процесса, в котором вода, освобожденная от растворителя после разделения фаз, подвергается дополнительной очистке и нейтрализации и затем снова используется в качестве десорбирующего агента [8].

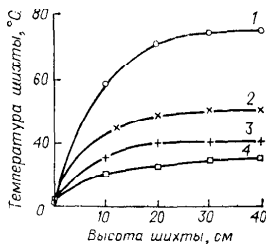


рис. 6.12. Разогрев угольной шихты при разложении растворителей:

1 — метилэтилкетон; 2 — толуол : метилэтилкетон = 70 : 30; 3 — толуол : метилэтилкетон = 85 : 15; 4 — толуол.

6.2.5. Выбор соответствующих типов активного угля

Для рекуперации растворителей применяются зерновые или формованные угли с размером частиц 2—4 мм; в Европе предпочтение оказывается формованным углям, так как они отличаются большой прочностью на истирание и стабильной степенью заполнения фильтров. Преимущественно используются активные угли с диаметром цилиндрических гранул 4 мм, реже 3 мм. Однако наряду с механическими свойствами решающее значение для эффективной продолжительной эксплуатации имеет достаточно большой объем пор при высокой насыпной плотности.

В качестве примерного ориентира для выбора адсорбента можно указать, что чрезвычайно летучие растворители (например, сероуглерод, метилхлорид или гексан) можно выделить из отходящего воздуха в достаточно высокой конечной степени чистоты только на тонкопористых активных углях. Вещества со средней температурой кипения также хорошо адсорбируются на углях этого типа. Для высококипящих растворителей (например, ксилола или высококипящего бензина) следует применять крупнопористые активные угли, чтобы поддерживать в разумных пределах расход пара. Кроме того, в случаях, когда отходящий воздух содержит вещества, которые уменьшают объем пор вследствие «смолообразования» (конденсации, полимеризации), эти вредные эффекты можно устранить, используя угли с достаточно большой емкостью. Надежную защиту в этих случаях обеспечивают фильтры предварительной очистки (форфильтры) с дешевыми воздухоочистными углями, которые снижают содержание этих примесей до минимального. На второй стадии можно проводить обычный процесс рекуперации растворителей. Угли форфильтров заменяются без регенерации.

6.3. АДСОРБЦИЯ ПАРОВ БЕНЗИНА, ВЫДЕЛЯЕМЫХ АВТОТРАНСПОРТНЫМИ СРЕДСТВАМИ

В конце 60-х годов из-за проблемы смога в Лос-Анджелесе (США) проводились исследования выделения углеводородов автомашинами. При этом установлено, что вследствие нагревания топливных баков солнцем или теплотой от мотора бензиновые компоненты могут испаряться; колебания атмосферного давления также приводят к улетучиванию

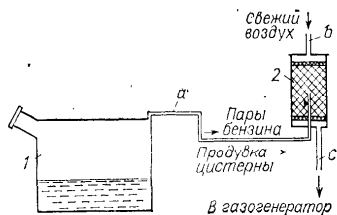
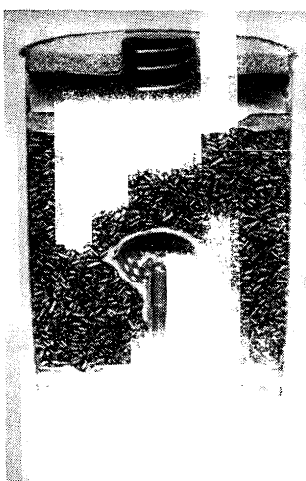


Рис. 6.13. Адсорбция паров бензина с помощью патрона с активным углем: 1 — автоцистерна; 2 — патрон с активным углем.

рис. 6.14. Поперечный разрез патрона с активным углем для адсорбции паров бензина (фотография Rigolator).



ванию из баков воздуха, насыщенного парами бензина. Впоследствии в США был принят закон, в соответствии с которым потери топлива из бензиновых баков ограничивались 6 г, а позднее 3 г за испытательный цикл. С 1978 г. в этой стране ограничивается законом уже не выделение паров бензина из топливных систем, а общее выделение углеводородов подвижными автотранспортными средствами.

Чтобы задержать максимальное количество паров углеводородов, используется патрон с активным углем объемом 1—1,5 л, который устанавливается, как показано на рис. 6.13, так как потери топлива составляют значительную часть общего выброса. При неработающем двигателе выделяющиеся пары бензина диффундируют по линии (а) в угольный патрон. Кроме патронов, в которых эта линия вводится в центр угольной шихты (рис. 6.14), известны также фильтры с клапанной регулировкой. При запуске двигателя свежий воздух засасывается через наружную трубку (b) и угольную шихту к газогенератору (с). Поскольку адсорбируемые угольной шихтой компоненты почти исключительно состоят из легколетучих углеводородов, в этом случае происходит почти полная регенерация шихты. Однако следует заметить, что в определенных субмикрорах происходит необратимая адсорбция, а также полимеризация отдельных компонентов топлива; такое снижение активности необходимо учитывать при расчете параметров фильтра, чтобы обеспечить удовлетворительную работу в продолжение всего срока службы.

6.4. АДсорбция ВРЕДНЫХ И ДУРНОПАХНУЩИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПОСТУПАЮЩЕГО И ОТХОДЯЩЕГО ВОЗДУХА

6.4.1. Общие сведения

В то время как обычно используемые для рекуперации растворителей аппараты имеют примерно одинаковые характеристики, аппараты и процессы, используемые для очистки воздуха и газов без регенерации поглощаемых веществ, весьма



Рис. 6.15. Установка очистки приточного воздуха в аэропорту (фотограф SEAG).

различны. В зависимости объема воздуха и вида примесей применяются цилиндрические фильтры с разнотканной шихтой, кассетные фильтры или цилиндрические фильтры прямого сечения.

Во многих случаях пользуются импрегнированные активные угли, которые поглощают примеси из воздуха не только в процессе физической адсорбции, но и в результате химической реакции. Кроме фильтров из зеренных или формованных активных углей иногда применяются формованные изделия из активных

углей. Их можно приготовить путем смешивания гранулированного угля с термопластом, например полиэтиленом, заполнения определенной формы и нагревания. Механическая прочность таких изделий ограничена, так как содержание связующего не должно быть слишком высоким, чтобы не блокировать доступ в пористую систему. Кроме того, важную роль играют стойкость к старению и химическая стойкость связующего. Иногда применяются текстильные материалы в качестве подложки для порошкового или зернового угля, особенно в случаях, когда приходится удалять следовые концентрации вредных примесей. Это же относится к активированным углеродным волокнам, получаемым главным образом из полиакрилонитрила или сополимеров акрилонитрила и метилметакрилата посредством нагревания в окислительной атмосфере. Несмотря на высокую активность для достижения достаточной адсорбционной емкости необходимы большие объемы этих материалов.

6.4.2. Очистка воздуха, поступающего в помещения или здания

Часто необходимо обеспечивать приток свежего воздуха в помещения, в которых находятся люди или работают очень чувствительные технические приборы. Так, при наличии источников сильного загрязнения (например, в аэропортах, на рафинирующих или крупномасштабных химических предприятиях) наряду с механическим удалением пыли или других

грубодисперсных взвесей необходимо устанавливать адсорбционный фильтр для удаления паро- и газообразных примесей. В установках для кондиционирования воздуха, например, в административных зданиях часть поступающего свежего воздуха можно компенсировать за счет применения адсорбционного фильтра в системе внутренней циркуляции, что приводит к экономии тепловой энергии. Рис. 6.15 показывает крупномасштабную установку для очистки приточного воздуха мощностью 2 млн. м³/ч в аэропорту Рейн-Майн во Франкфурте-на-Майне.

6.4.3. Удерживающая способность углей, используемых для очистки воздуха

Во всех случаях применения, когда необходимо удалить незначительные концентрации сильнолетучих соединений, предпочитают активные угли с высокой удерживающей способностью. Удерживающая способность основана на возможно высокой доле микро- и субмикропор. Единый испытательный метод для оценки удерживающей способности отсутствует, однако для всех методов, используемых для этой цели, характерны исходное насыщение активного угля органическим паром при высоком парциальном давлении и последующая десорбция. Чаней [10] предлагал использовать для испытаний насыщенный парами воздушный поток с температурой 22 °С и последующее вакуумирование насыщенного образца при остаточном давлении 267 Па (2 мм рт. ст.) и температуре 100 °С. Если в течение 1 ч масса образца сохраняется постоянной, остаточная емкость пробы принимается за удерживающую способность угля. Мэйси [11] подавал в U-образную трубку с углем насыщенный парами сухой воздух при 25 °С с последующей десорбцией чистым воздухом в течение 2 ч при скорости потока 1 л/мин. С помощью таких методов оценивают активные угли на содержание наиболее тонких пор.

Для практических целей в качестве критерия удерживающей способности углей можно использовать также насыпную плотность и объем ультратонких пор по отношению к навеске угля. Для адсорбционной очистки воздуха и отходящих газов используются преимущественно тонкопористые формованные угли с большой насыпной плотностью или зерновые активные угли из скорлупы кокосового ореха.

6.4.4. Пропитанные угли для очистки воздуха

Кроме органических примесей часто приходится удалять из воздуха агрессивные или токсичные вещества: диоксид серы, сероводород, хлористый водород, аммиак, меркаптаны, ртуть. Для этих целей в большинстве случаев применяются пропитанные (импрегнированные) активные угли, так как эти газы

не всегда можно удалить простой адсорбцией. Например, следы соляной кислоты или диоксида серы поглощаются щелочным импрегнированным углем, а амины, особенно алкиламин, аммиак, — активным углем, пропитанным серной кислотой. Иногда для удаления аммиака используют также угли, пропитанные солями цинка. Сероводород хорошо поглощается щелочными активными углями и в присутствии водяного пара при высокой температуре превращается в элементарную серу. В условиях очень низких температур и парциальных давлений пара для удаления сероводорода применяют активные угли, пропитанные иодом. При адсорбции свободных от кислорода газов (например, диоксида углерода) указанные выше механизмы реакции, естественно, не действуют; в этих случаях активные угли пропитывают перманганатом калия, который при нанесении на активный уголь восстанавливается до MnO_2 . Окисление сероводорода происходит с участием продуктов реакции, образующихся при этом импрегнировании, в частности, MnO_2 . Во всех случаях очистки газов с помощью импрегнированных активных углей необходимо помнить, что химические реакции с импрегнирующим веществом требуют значительно большего времени контакта (несколько секунд и больше), тогда как чисто адсорбционные процессы происходят в течение десятых долей секунды.

6.4.5. Срок службы углей для очистки воздуха

Вполне очевидно, что продолжительность службы угольной шихты зависит от адсорбционной емкости угля и производительности фильтра. Однако каждая смена фильтрующего слоя даже при использовании относительно удобных в обращении патронов или других фильтрующих элементов, связана с определенными расходами, поэтому выбор соответствующих активных углей и параметров фильтра должен обеспечивать продолжительность срока службы по крайней мере 6 мес. В практике очистки воздуха существует большое число систем, которые удовлетворительно работают 12 и более месяцев без замены фильтрующего слоя. При этом необратимое насыщение органическими веществами часто значительно превышает 10 % (масс.), а для некоторых углеводородов остаточное насыщение порядка 15—20 % (масс.) является вполне обычным. К сожалению, не существует практического метода, позволяющего надежно оценить степень отработки угольной шихты, находящейся в эксплуатации. Поэтому в каждом отдельном случае приходится пользоваться производственным опытом. На истощение адсорбционной шихты указывает появление учащающихся проскоковых пиков. Поглотительная способность импрегнированных активных углей оценивается по стехиометрии реакции пропитывающего состава с содержащимися в воздухе компонентами; при этом в большинстве случаев используется 75—80 %-ная пропитка.

6.4.6. Очистка отходящего воздуха

В принципе для очистки отходящего воздуха можно использовать те же аппараты, что и для очистки приточного воздуха. Однако для удаления серы из отходящего воздуха (см. раздел 6.5) или извлечения радиоактивных веществ (см. раздел 6.6) необходимы специальные конструкции фильтров.

При небольших объемах отходящего воздуха, насыщенного дурнопахнущими веществами (в кухнях предприятий питания, химических и медицинских лабораториях и др.), можно использовать патронные или кассетные фильтры. Иногда применяются большие цилиндрические фильтры прямого сечения или адсорберы с неподвижным слоем.

При очистке больших объемов отходящих газов, содержащих органические примеси в концентрациях значительных, но недостаточно высоких для реализации процессов термического или каталитического дожигания, срок службы угольных фильтров обычно невелик и необходимо проводить регенерацию углеродного адсорбента. Это реализуется в процессе «Адсокс» [12], в котором отходящий воздух пропускается через слой активного угля длиной 50 см в адсорберах с развернутой шихтой или шихтой прямого сечения. После проска до предельно допустимой концентрации производится регенерация нагретым инертным газом в неподвижном слое. При этом в зависимости от вида примеси температура может достигать 250—600 °С.

Адсорбционная ступень предназначена для концентрирования примесей воздуха в количествах, достаточных для сжигания; поэтому десорбат подвергается обычному термическому дожиганию при использовании теплоты сгорания. В отдельных случаях можно посредством конденсации пер

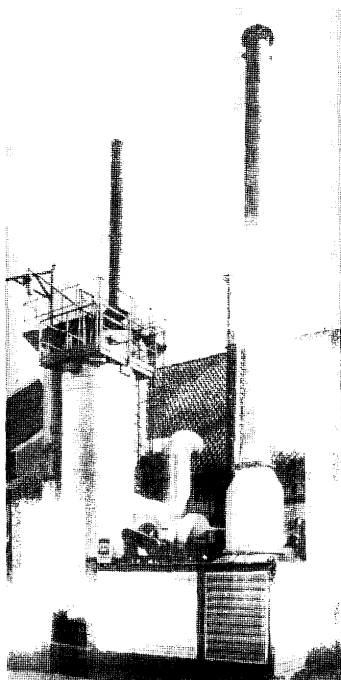


Рис. 6.16. Установка «Адсокс» (фотография СЕАГ).

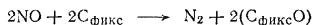
вых фракций десорбата в каждом цикле извлекать растворителю. На рис. 6.16 представлена крупномасштабная промышленная установка по очистке отходящего воздуха производительностью 20 000 м³/ч, работающая по этому принципу. В другом процессе [5] воздух пропускают через горизонтальный, движущийся на проволочной ленте угольный слой или через вертикально движущийся поток активного угля. Непрерывно удаляемый из адсорбера отработанный уголь реактивируется во вращающейся печи с внешним обогревом, отсеивается и вновь используется.

Типичными случаями промышленной очистки отходящего воздуха с одновременной регенерацией угля являются предприятия химической промышленности, лакокрасочные предприятия и сушильные установки при них, предприятия по производству пищевых продуктов, мясокомбинаты и другие производства.

6.4.7. Удаление окислов азота (NO_x)

На практике существуют различные представления о возможности извлечения окислов азота с помощью активных углей, что отчасти объясняется неточным соответствием формулы NO_x конкретным химическим соединениям.

Моноксид азота, образующийся в основном при высоких температурах, например, в системах сгорания типа топок и газовых котлов или автомобильных двигателей, очень плохо адсорбируется даже при высоких парциальных давлениях, которые на практике не встречаются [13]. Повышенное содержание водяного пара и температура более 55 °С дополнительно снижают эту небольшую адсорбируемость [14]. Наблюдаемое при высоких температурах (выше 150 °С) повышение теплоадсорбции показывает, что имеет место химическая реакция, а именно, восстановление азота:



Концентрирование кислорода на поверхности угля в результате этой реакции приводит к значительному снижению температуры воспламенения, поэтому накапливающаяся в угле теплота реакции может оказаться достаточной для самовозгорания слоя. При использовании псевдоожиженного или движущегося слоя эти осложнения можно устранить.

В присутствии воздуха при температурах меньше 650 °С моноксид азота NO превращается в диоксид NO₂ или димер N₂O₄. Из-за большого периода полупревращения этих реакций NO еще длительное время существует вместе с термодинамически устойчивым NO₂, особенно в следовых концентрациях при низких температурах. Однако на активном угле NO адсорбируется лучше NO₂ [15], поэтому полного разделения этой смеси достичь невозможно. В свободных от кислорода газах, содержащих NO₂, в потоке за слоем активного угля

можно обнаружить NO, так как происходит восстановление NO_2 с помощью углерода. Повторное окисление NO до NO_2 и его адсорбция возможны только в кислородсодержащих газах.

6.5. ОБЕССЕРИВАНИЕ ГАЗОВ

6.5.1. Общие сведения

Понятие десульфурации (обессеривания) газов включает очистку газов от веществ весьма различных классов, что обусловлено чрезвычайным многообразием химических соединений серы. Наряду с диоксидом серы в состав примесей могут входить сероводород, органические соединения серы, сероуглерод. Часто приходится удалять смеси этих веществ. Источниками диоксида серы являются теплоцентрали и котельные жилых зданий, а также промышленные предприятия (электростанции, химические заводы), причем на долю последних приходится около половины из примерно 4 млн. т диоксида серы, ежегодно выделяющегося в ФРГ. Выбросы диоксида серы мелкими предприятиями и автотранспортными средствами можно предотвратить лишь при использовании котельного топлива и горючего, свободных от серы. Тем не менее, к промышленным процессам, выделяющим большие количества соединений серы, предъявляются все более строгие требования по удалению SO_2 .

Уже несколько десятилетий активный уголь применяется для удаления сероводорода и органических соединений серы. Без него невозможны были бы многие процессы синтеза в большой химии, так как эти соединения кроме других вредных эффектов могут вызвать и отравление катализаторов. Выбросы сероводорода, органических сульфидов и меркаптанов отравляют окружающую среду, поскольку они токсичны и имеют сильный запах. Смеси диоксида серы и сероводорода выделяются в качестве отходящих газов печей Клауса, используемых для обессеривания природного газа. В производстве вискозы выделяются смеси сероуглерода и сероводорода, которые необходимо удалять из отходящего воздуха. Важнейшие процессы обессеривания с использованием активного угля представлены в табл. 6.1.

6.5.2. Удаление диоксида серы.

Обессеривание дымовых газов

Большинство предлагаемых в последние годы процессов по обессериванию дымовых газов относится к мокрым способам, в которых SO_2 нейтрализуется водными растворами или суспензиями гидроксидов щелочных или щелочноземельных металлов [16]. Выделяющиеся в этих процессах конечные продукты представляют собой твердые вещества, например, гипс,

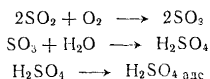
ТАБЛИЦА 6.1. Процессы обессеривания

Процессы		Вредная примесь	Газы, в которых присутствует примесь	Рабочие условия		Адсорбент-катализатор
Название	Фирма-разработчик			температура, °C	концентрация, г/м³	
«Вест-фако»	West-Virginia Pulp and Paper Co.	SO ₂	Дымовой газ	> 100	~ 2	Активный уголь
«Хитачи»	Hitachi	SO ₂	То же	> 100	~ 2	То же
«Суми-мото»	—	SO ₂	»	> 100	~ 2	»
«Процесс БФ»	Bergbaufor schung	SO ₂	»	> 100	~ 2	»
«Сульфацид»	Lurgi	SO ₂	Отходящий воздух химических производств	60—80	0,1—1% (об.)	Активный уголь, импрегнированный подом
«Сульфосорбон»	Lurgi	H ₂ S + CS ₂	Воздух	20—50	1—10 CS ₂ , 0,5—2 H ₂ S	а) Широкопористый активный уголь, импрегнированный подом б) Тонкопористый активный уголь
«Тиокарб»	Ваммаг	H ₂ S + CS ₂	»	20—50	1—10 CS ₂ , 0,5—2 H ₂ S	Широкопористый активный уголь с низким содержанием Fe в присутствии NH ₃
«Сульфрин»	Lurgi	H ₂ S + SO ₂	Остаточные газы из печей Клауса	120—140	1% (об.) H ₂ S, 0,5% (об.) SO ₂ , 0,5% (об.) S, следы COS, CS ₂	Оксид алюминия или широкопористый активный уголь, импрегнированный силикатом щелочного металла
«Дезорекс»	Lurgi	H ₂	Отходящий воздух химических производств	20	—	Активный уголь, импрегнированный K ₂ CO ₃

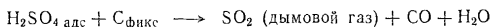
Тип реактора	Целевой продукт	Процесс регенерации	Литература
С кипящим слоем (4 ступени)	Элементарная сера	Восстановление водородом при 540 °C или H_2S	(*) Systemanalyse, Entschwefelungsverfahren. Bundesministerium für Forschung und Technologie. 1974
С неподвижным слоем	H_2SO_4	Отмывка водой	То же
С движущимся слоем	SO_2 [15% (об.)]	Горячий газ, 350 °C	»
То же	SO_2 [30% (об.)]	Движущийся слой с перемешиванием при 650 °C	Jüntgen H. et al. Chem.-Ing.-Techn., 1970, 42, p. 77
С неподвижным слоем	H_2SO_4 (~20%-ная)	Непрерывная отмывка водой (дополнительное импрегнирование)	Güpner O. VDI-Berichte, 1970, № 149, S. 127—133
То же	а) Элементарная сера б) CS_2	а) Экстракция б) Выпаривание	Storp K. Chemiefasern, 1968, 18, S. 956
»	а) Элементарная сера б) CS_2	а) Экстракция б) Выпаривание	Brauer H. W. DECHEMA-Monographie, 1968, 59, S. 173
»	Элементарная сера	Десорбция нагретым инертным газом, 300 °C	Krill H. Wirth H. Chem.-Ing.-Techn., 1974, 46, p. 757
»	K_2SO_4	Отмывка водой	Storp K. DECHEMA-Monographie, 1970, 64

сульфат магния или другие сульфаты и сульфиты. Недостатком этих процессов является образование больших количеств шлама.

Обессеривание дымовых газов с помощью обычной адсорбционной техники не производится из-за малых концентраций SO_2 в дымовом газе и высоких температур газа, поскольку адсорбционная емкость промышленных активных углей при содержании SO_2 в дымовом газе около 2 г/м^3 составляет лишь $1\text{--}2\%$ (масс.). Пропитка углей лишь сравнительно немного повышает их адсорбционную емкость относительно SO_2 . Тем не менее, в настоящее время углеродсодержащие адсорбенты все же используются в типовых адсорбционных установках; в этих случаях на углях происходит окисление SO_2 до серной кислоты в присутствии кислорода и водяного пара; во второй стадии взаимодействия серная кислота адсорбируется на активном угле. Происходят следующие процессы:



Возрастающая адсорбция серной кислоты снижает каталитическую способность угля, серная кислота блокирует его поверхность, поэтому время от времени ее следует удалять. Это можно осуществить отмывкой (процессы «Сульфацид», «Хитачи») или термообработкой (процессы «Бергбау-Форшунг», «Сумимото»). В последних процессах серная кислота снова восстанавливается до SO_2 в присутствии углерода, при этом имеет место обменная реакция с углем:



Кроме того, адсорбированная серная кислота восстанавливается в присутствии H_2S до элементарной серы или в присутствии водорода до H_2S (процесс «Вестфако»).

Процессы адсорбционного удаления серы из дымовых газов различаются в основном по типу реакторов и методу регенерации отработанного слоя. Некоторые процессы ниже будут рассматриваться подробнее.

Процесс «Вестфако». В этом процессе используется комбинация из четырех псевдоожиженных слоев. В первом слое происходит удаление диоксида серы посредством образования серной кислоты на активном угле, в следующем — насыщенный активный уголь обрабатывается сероводородом, вследствие чего основная часть серной кислоты восстанавливается до элементарной серы. В третьем слое сера десорбируется водяным паром при 650°C , в четвертом слое происходит полное восстановление серной кислоты до сероводорода при 540°C и добавлении водорода; затем сероводород можно использовать на первой ступени регенерации активного угля. В первой пилотной уста-

новке «Вестфако» (США) очищались 10 000 м³ дымового газа в час.

Процесс «Хитачи». В процессе «Хитачи» три адсорбера, заполненные активным углем, попеременно используются для каталитической адсорбции, отмывки водой и осушки дымовым газом. Конечный продукт — разбавленная серная кислота. В Японии работают две крупные установки по очистке дымового газа мощностью 150 000 и 300 000 м³/ч.

Процесс «Сумимото». В этом процессе производится поглощение SO₂ формованным активным углем в реакторе со слоем активного угля, движущимся в направлении, поперечном потоку газа; реактивирование угля производится при 300—350 °C инертным газом. Конечным продуктом является газ, содержащий 15 % (об.) SO₂. Прототип такой системы работает в Токио с производительностью 170 000 м³/ч.

Процесс «Бергбау-Форшунг». Процесс обессеривания дымовых газов «Бергбау-Форшунг» в Эссене использует реактор псевдоожиженного слоя и в качестве адсорбента-катализатора — формованный активный кокс с диаметром цилиндрических гранул 9 мм. Регенерация производится при 500—650 °C также в псевдоожиженном слое с добавлением нагретого песка. Песок затем отсеивается. Выделяемый газ, содержащий ~ 30 % (об.) SO₂, можно превратить в элементарную серу или H₂SO₄ в печах Клауса. Подобная установка для ведения



Рис. 6.17. Установка «Сульфацид» (фотография Lurgi).

процесса «Бергбай-Форшунг» производительностью 150 000 м³/час уже используется для очистки дымовых газов.

Процесс «Сульфацид». Этот процесс вначале предназначался для очистки от SO₂ отходящих газов химических производств, например, производства серной кислоты контактным способом или сульфит-сульфатных обжиговых установок. При высоких концентрациях паров воды (относительная влажность 80 % и выше) SO₂ окисляется на угле в присутствии остаточного кислорода до SO₃, который, соединяясь с водой, превращается в серную кислоту. При отработке катализатора серная кислота удаляется отмывкой водой. Благодаря систематическому усовершенствованию активного угля-катализатора и разработке высокоактивных пропитывающих составов этот процесс в настоящее время обеспечивает 90—95 %-ное превращение за время контакта 1 с для концентраций SO₂ 0,1—1,0 % (об.). Расход воды составляет 10 л на 1 кг удаленного SO₂; сюда следует добавить еще незначительные расходы на иногда необходимую последующую пропитку. Самая большая современная установка «Сульфацид» имеет мощность 130 000 м³/ч (рис. 6.17). В зависимости от условий проведения процесса получают 10—30 %-ную серную кислоту. В определенных условиях возможно увеличение концентрации кислоты до 40 %.

6.5.3. Очистка отходящего воздуха производства вискозы

В производстве вискозы, т. е. при изготовлении искусственного шелка и текстильных волокон, целлофана, штапельного волокна, алкалицеллюлоза превращается с помощью сероуглерода в ксантогенаты. В щелочном растворе вискозные ксантогенаты подвергаются прядению и пряжа выпускается в кислотные ванны. При этом сероуглерод в значительной степени восстанавливается, однако небольшое количество сероуглерода омыляется до сероводорода. Несмотря на капсулирование и иные меры отходящие газы содержат 60—2000 мг/м³ H₂S и 300—8000 мг/м³ CS₂, причем при обработке шелка, благодаря техническим особенностям производства, выбрасываются меньшие концентрации, чем в других вискозных предприятиях. Поэтому для соблюдения предельно допустимых концентраций приходится отсасывать большие объемы воздуха, которые содержат смесь сероводорода и сероуглерода.

Сероуглерод можно эффективно удалить посредством обычной рекуперации растворителя на тонкопористом активном угле, тогда как сероводород практически не адсорбируется. Поэтому для удаления сероводорода использовали растворы едкого натра и соды. В 60-х годах были разработаны два процесса катализа на активном угле, в которых сероводород окисляется в присутствии катализатора до элементарной серы. Эти процессы вкратце описаны ниже.

Процесс «Сульфосорбон» [17]. Насыщенный сероводородом и сероуглеродом отходящий воздух пропускают через адсорбер с двумя слоями различных активных углей. Вначале воздух поступает в нижний слой, состоящий из пропитанного иодом широкопористого активного угля, на котором происходит окисление сероводорода до элементарной серы. Остаточное содержание сероводорода после этой стадии менее 1 мг/м^3 . Над этим слоем располагается слой тонкопористого рекуперационного угля, который удаляет сероуглерод из потока до остаточных концентраций ниже 50 мг/м^3 .

После продувки защитным газом с низким содержанием кислорода, например дымовым газом с содержанием кислорода менее 1 %, этот угольный слой можно регенерировать водяным паром и извлечь сероуглерод. Уголь можно снова использовать в процессе адсорбции без промежуточной осушки, так как очищаемый воздух достаточно сильно нагревается благодаря значительному аккумулированию теплоты большим адсорбером.

Нижний слой угля, в котором происходит окисление H_2S до элементарной серы, регенерируется значительно реже верхнего слоя. С этой целью производится экстрагирование сероуглеродом нижнего адсорбирующего слоя, насыщенного серой до 100 % (масс.). После его выпаривания получают очень чистую элементарную серу. Поскольку в иодсодержащем активном угле образуются также следовые количества серной кислоты вследствие продолжающегося окисления сероводорода, нижний слой следует время от времени промывать водой, чтобы предотвратить блокирование поверхности угля-катализатора. При этом теряется некоторое количество иода, поэтому через определенные интервалы уголь нижнего слоя приходится дополнительно пропитывать, что можно сделать без выгрузки угольной шихты из адсорбера.

В процессе «Сульфосорбон» на 1 т рекуперированного сероуглерода расходуется 10 т водяного пара, 150 м^3 холодной воды, 700 кВт-ч электроэнергии, 2 кг активного угля и 0,5 кг иода. Наиболее крупная из современных установок «Сульфосорбон» для очистки отходящего воздуха имеет производительность $400\,000 \text{ м}^3/\text{ч}$. На рис. 6.18 показана установка средних размеров производительностью $50\,000 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Процесс «Тиокарб» [18]. В этом процессе сероводород окисляется до серы в присутствии аммиака на активном угле, отмытом минеральной кислотой, поскольку примеси тяжелых металлов, особенно железа, ускоряют процесс окисления, способствуя образованию серной кислоты. Неизбежно образующиеся следы серной кислоты нейтрализуются сульфатом аммония и удаляются периодической отмывкой водой. Удаление элементарной серы из активного угля производится, как и в процессе «Сульфосорбон», экстрагированием сероуглеродом. Еще присутствующий после стадии окисления сероуглерод адсорбируется во втором слое активного угля и удаляется отпариванием.

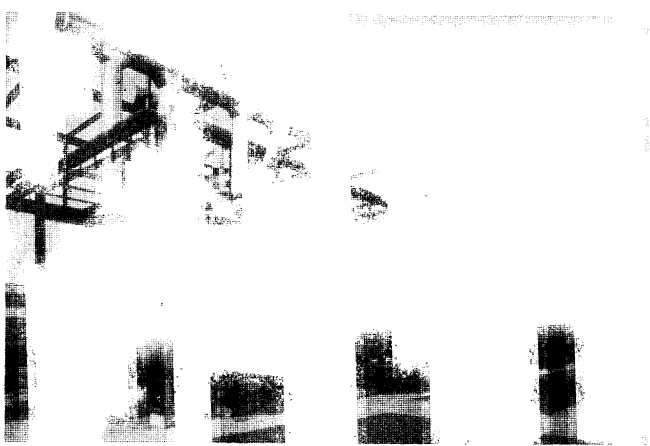


Рис. 6.18. Установка «Сульфосорбон» (фотография Lurgi).

На 1 т сероуглерода расходуется около 10 т водяного пара, 150 м³ холодной воды, 700 кВт·ч электроэнергии, 2 кг активного угля и 10 кг газообразного аммиака.

6.5.4. Очистка отходящего газа печей Клауса. Процесс «Сульфрин»

Печи Клауса используются в основном для удаления серы из природного или синтетического газа, при этом содержащийся в таких газах сероводород дожигается до диоксида серы. Отходящий воздух этих печей, которые обеспечивают 95 %-ное превращение, содержит еще около 1 % (об.) H_2S и 0,5 % (об.) SO_2 , а также следы сероокиси углерода, сероуглерод и аэрозоль серы. Первые из названных выше соединений серы могут превратиться в элементарную серу на поверхностно-активных материалах в процессе симметричного пропорционирования. Эта реакция впервые использовалась в промышленных масштабах в процессе «Сульфрин» [19] (рис. 6.19). Накопившуюся на пропитанном активном угле элементарную серу можно десорбировать инертным газом при 450 °С. Поэтому в процессе прежде всего используется макропористый активный уголь. В процессе реакции появляется опасность образования сульфидов, присутствие которых на поверхности угля приводит к накоплению серы около 20 % (масс.), не поддающейся десорбции, хотя сами сульфиды не оказывают сильного вредного действия. Чтобы предотвратить образование поверхностных сульфидов,

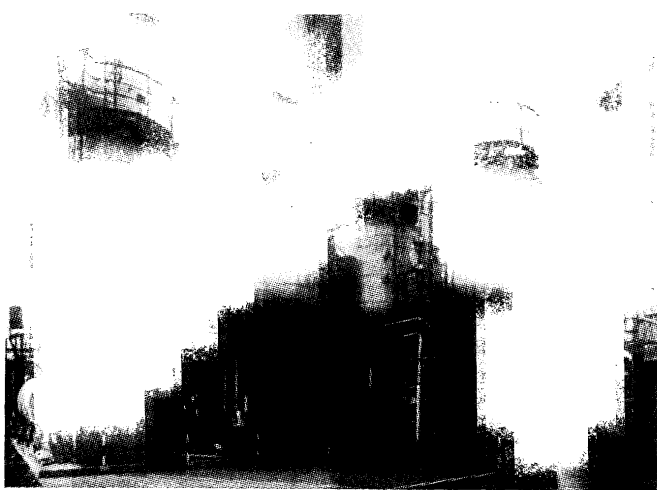


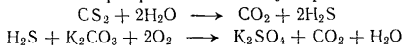
Рис. 6.19. Установка «Сульфрин» (фотография Lurgi).

необходимо пропитывать активный уголь раствором жидкого стекла [20].

Симметричное пропорционирование соединений серы в отходящих газах печей Клауса также можно проводить на макропористом активированном оксиде алюминия.

6.5.5. Процесс «Дезорекс»

Этот процесс удаления сероводорода из потоков воздуха и газа основан на том, что на влажном, содержащем щелочь активном угле сероводород может окисляться до сульфатной серы. Для этого преимущественно подходят активные угли, пропитанные карбонатом калия. На этих углях органические соединения серы при температурах около 50°C вначале гидролизуются, а затем превращаются в сульфат:



Уголь можно регенерировать отмывкой от сульфата калия с последующей пропиткой карбонатом калия.

6.6. УДАЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ГАЗОВ И ПАРОВ

6.6.1. Соединения иода

В процессах радиоактивного распада в атомных реакторах выделяются в основном 2 изотопа иода: ^{131}I (с периодом полураспада 8,04 сут) и ^{133}I (с периодом полураспада 21 ч).

Иодсодержащие газы выделяются через трещины в оболочках топливных элементов и загрязняют прежде всего первый контур теплоносителя. При нарушениях режима эти радиоактивные соединения иода могут попасть в котел реактора, однако в наружный воздух они попадать не должны. Поэтому атомные электростанции должны быть снабжены соответствующими фильтрующими системами для удаления этих примесей. Кроме элементарного иода, который частично можно уловить на противоаэрозольном фильтре, выделяется также иодистый метил. Если пары элементарного иода можно удалить довольно легко даже из влажного воздуха на тонкопористом активном угле, то иодистый метил, напротив, характеризуется столь высоким давлением паров

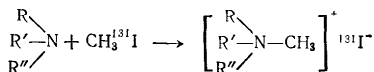
Температура, °С	—45,8	—24,2	—7,0	25,2	42,4
Давление паров CH ₃ I, кПа	1,3	5,3	13,3	53,3	100

что удовлетворительная очистка адсорбционным способом невозможна. Это особенно относится к аварийным случаям, когда загрязняется воздух с относительной влажностью 99—100 %. Поэтому специально исследовались способы удаления радиоактивного иодистого метила с помощью пропитанного активного угля в процессе изотопного обмена или химического связывания [21].

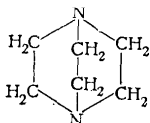
Изотопный обмен. Используется активный уголь, пропитанный неактивными и нелетучими неорганическими соединениями иода (например, иодидом калия). За короткое время пребывания радиоактивного иодистого метила в угольной шихте на адсорбенте происходит обмен изотопов иода, при этом в результате большого избытка нерадиоактивного иода достигается хорошая эффективность обмена.

Фильтрующие установки представляют собой фильтры специальной конструкции прямого сечения с длиной слоя по меньшей мере 20 см, обеспечивающие степень очистки более 99 % в условиях относительной влажности 99—100 %. За фильтром из активного угля устанавливается противоаэрозольный фильтр для предотвращения выброса радиоактивной угольной пыли. На атомных электростанциях воздух непрерывно циркулирует через фильтры из активного угля. Поскольку при этом адсорбционная способность пропитанного активного угля падает в результате поглощения органических паров, необходим постоянный контроль за работой фильтров [22].

Химическое связывание. При использовании активного угля, пропитанного третичными аминами, иодистый метил можно связать образованием четвертичных аммониевых солей:



Особенно эффективным, благодаря относительно малой, по сравнению с другими аминами, летучести и высокой основности, оказался циклический амин 1,4-дiazобикclo[2.2.2]октан- (триэтилендиамин, ТЭДА):



Однако амины довольно летучи и снижают температуру воспламенения активного угля. Поэтому подобные пропитывающие составы в ФРГ и ряде других стран не используются.

6.6.2. Благородные газы

Отходящие газы реакторов с кипящей водой и водой под давлением содержат кроме долгоживущего изотопа ^{85}Kr (с периодом полураспада 10,7 лет) в основном короткоживущие изотопы криптона и ксенона. Длительное удерживание этих благородных газов на адсорбентах в больших концентрациях не представляется возможным. Однако, если время удерживания в одном адсорбере, снаряженном активным углем, достаточно велико по сравнению с периодом полураспада изотопа, то на угле накапливаются твердые продукты, образованные из этих короткоживущих изотопов благородных газов. Чтобы обеспечить достаточно продолжительные времена удерживания, используется система из нескольких адсорберов (рис. 6.20). Отходящий воздух следует дополнительно тщательно осушать с помощью осушителей или конденсацией, чтобы исключить отрицательное влияние влаги на адсорбцию благородных газов, обладающих плохой адсорбируемостью. Срок службы активных углей в этих системах практически неограниченный, используются главным образом формованные тонкопористые угли [23].

Долгоживущий изотоп ^{85}Kr , который присутствует в отходящем воздухе только в очень малых количествах, невозможно уловить с помощью обычных очистных устройств. Для этой цели разработан специальный процесс, в котором в качестве адсорбента используется активный кокс [24]. Поток поступающего на очистку воздуха очищается в одном из сдвоенных аппаратов

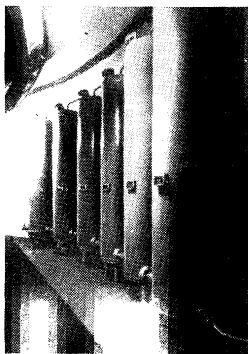


Рис. 6.20. Установка для удерживания радиоактивных благородных газов (фотография Lurgi).

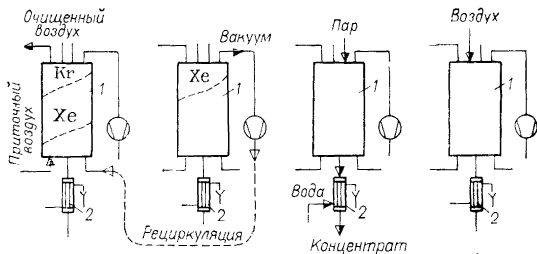


Рис. 6.21. Технологическая схема процесса «Бергбау-Форшунг» для поглощения радиоактивного криптона ^{85}Kr :

1 — адсорберы с активным углем; 2 — конденсаторы.

почти до проскока криптона, а затем переключается на второй аппарат (рис. 6.21). Первый адсорбер откачивается в направлении воздушного потока и небольшой объем содержащего криптон газа, выделяющегося из слоя адсорбента при откачивании, также направляется во второй адсорбер. Основной объем радиоактивного благородного газа можно удалить из слоя угля откачиванием и вытеснением небольшим количеством водяного пара. После конденсации воды криптон можно выделить в довольно высоких концентрациях. Откачанный реактор снова приводится к нормальному давлению подачей воздуха.

6.7. ПРОТИВОГАЗОВАЯ ЗАЩИТА

6.7.1. Общие сведения

Одной из старейших областей применения активного угля является противогазовая защита. Со времени первой мировой войны, когда хлор и фосген были применены в качестве боевых газов, противогазовые маски с активным углем стали использоваться для защиты от отравляющих веществ.

Не прекращающиеся в течение последних десятилетий исследования привели к тому, что в настоящее время появились высокоактивные противогазовые угли с широким диапазоном защитного действия. Для удаления твердых или жидких аэрозолей противогазовые устройства комбинируются с аэрозольными фильтрами. Такие комбинации применяются не только в известных противогасах для защиты органов дыхания (рис. 6.22), но также и в вентиляционных установках убежищ и транспортных средств. На рис. 6.23 показан переносный фильтр для очистки воздуха помещений производительностью $10 \text{ м}^3/\text{ч}$. Обычно для противогазовой защиты применяются импрегнированные активные угли, на которых в зависимости от вида примеси может происходить чисто физическая адсорбция,

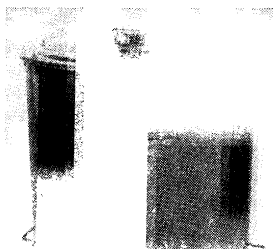


Рис. 6.22. Патронный фильтр для респиратора (фотография Auergesellschaft).

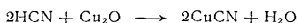
Рис. 6.23. Переносный фильтр для очистки воздуха в помещениях (фотография Drägerwerk).

хемосорбция или каталитическое разложение (гидролиз); часто эти механизмы действуют одновременно.

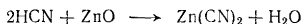
6.7.2. Вредные вещества

Высокомолекулярные органические отравляющие вещества можно поглощать в процессе физической адсорбции. Другие вредные примеси удаляются по специфическим механизмам при использовании пропитывающих составов. Это можно показать на следующих типичных примерах.

Синильная кислота HCN разлагается в присутствии медьсодержащих добавок:



Ее можно также удалять с помощью соединений цинка:

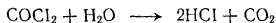


Хлорциан ClCN — газ, оказывающий отравляющее действие на нервную систему и кровь, может хемосорбироваться на солях меди и затем гидролизоваться адсорбированной водой в присутствии тяжелых металлов:



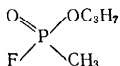
Аммиак, образующийся при гидролизе хлорида аммония, связывается медными солями в виде комплексов.

Фосген COCl_2 легко гидролизуется, особенно в присутствии солей металлов; добавки нейтрализуют соляную кислоту:

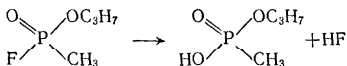


Хлорпикрин (трихлорнитрометан) CCl_3NO_2 — вещество, поражающее легкие; может быть удалено физической адсорбцией. Однако при высоких концентрациях возможно медленное разложение хлорпикрина на угле, сопровождающееся образованием окислов азота и выделением теплоты.

Зарин (изопропиловый эфир фторангидрида метилфосфиновой кислоты)

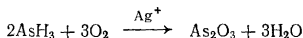


представляет собой жидкость, оказывающую поражающее воздействие на нервную систему человека. После физической адсорбции зарина под воздействием влаги происходит его разложение до менее летучего и менее токсичного гидроксизарина и фтористого водорода:



Через $\text{P}-\text{OH}$ -группу гидроксизарин химически связывается с катионами добавок металлов.

Арсин AsH_3 окисляется кислородом воздуха в присутствии каталитических добавок — соединений серебра:



6.7.3. Пропитка противогазовых углей

Используемые обычно импрегнирующие добавки содержат в основном соли хрома и меди, а также следовые количества солей серебра. Пропитывающий раствор для 100 кг активного угля имеет, например, следующий состав:

Раствор А	Основный карбонат меди	6 кг
	Карбонат аммония	5 кг
	Аммиак, 25%-ный водный раствор	10 л
	Вода	25 л
Раствор В	Бихромат калия	3 кг
	Вода	34 л
Раствор С	Нитрат серебра	170 г
	Вода	0,5 л

После пропитки раствором соли уголь осушается, а затем пропитывающая добавка «активируется» при высокой темпера-

туре. При этом выделяется аммиак и образуются каталитически активные компоненты. Введение пропитывающих растворов частями с промежуточной осушкой увеличивает поглощающую способность активного угля, поскольку таким образом, очевидно, достигается лучшее распределение солей металлов.

При значительном насыщении активного угля неорганическими солями адсорбционная емкость угольной основы, естественно, снижается на 15—25 %. Это особенно проявляется на тонкопористых углях, используемых для адсорбции газов, поскольку у таких активных углей относительно невелик объем пор, доступных для импрегнирующего состава. Поэтому для противогазовой защиты применяются высокоактивные исходные угли с удельной поверхностью 1200—1500 м²/г.

6.7.4. Испытания пропитанных противогазовых углей

Активность противогазовых углей обычно проверяется по многим веществам в отдельности по специально разработанным методикам. При этом предварительно увлажненные, т. е. имеющие некоторую равновесную относительную влажность (например, 80 % при 23 °С), активные угли подвергаются воздействию влажного воздушного потока с определенным содержанием примеси. Так, используется поток, содержащий 11,6 г/м³ водяного пара и 5 г/м³ хлорпикрина при 23 °С. Время до проскока при заданном методе индикации и установленной предельной проскоковой концентрации вещества за слоем называется временем защитного действия. Концентрация 1 мг/м³ в этом случае считается проскоковой. Обычно для испытаний используется готовая снаряженная противогазовая коробка; однако при определенной степени заполнения можно использовать также другой подходящий испытательный патрон (динамическую трубку).

Влияние температуры на время защитного действия активного угля по хлорпикрину и хлорциану показывает, что оба газа поглощаются по разным механизмам. Физическая адсорбция хлорпикрина падает с повышением температуры и, следовательно, время защитного действия снижается; время защитного действия по хлорциану возрастает с повышением температуры [26]:

Температура, °С	10	18	30
Время защитного действия, мин			
по хлорпикрину	82	45	28
по хлорциану	34	40	44

6.7.5. Пропитанные активные угли для промышленного применения

Противогазовые маски применяются для защиты органов дыхания в нормальных и особенно аварийных условиях на многих химических производствах. Для этих целей разработаны

различные типы противогазовых коробок, защищающих от определенной группы веществ. Так, угли, пропитанные поташом, предназначены для защиты от веществ кислого характера, а активные угли, пропитанные иодом или серой — от паров ртути. Для удаления монооксида углерода, который не адсорбируется на активном угле, изготавливаются специальные составы, содержащие в основном гопкалит. Гопкалит представляет собой смесь оксидов меди и марганца, окисляющую в сухом воздухе CO до CO_2 . Для предохранения гопкалита от увлажнения на входе и выходе из противогазовой коробки помещается слой осушителя. Время защитного действия слоя гопкалита обычно ограничивается поглощающей способностью осушающих слоев.

Все вышеописанные средства противогазовой защиты можно применять только в атмосфере с содержанием кислорода, достаточным для нормального дыхания. В атмосфере бедного кислородом или вообще лишенного кислорода газа необходима дополнительная подача воздуха или кислорода для дыхания.

6.7.6. Защитная ткань

Наряду с использованием традиционных противогазов в последние годы разработаны ткани, содержащие тонкодиспергированный активный уголь и свободно пропускающие воздух; при этом можно применять и пропитанные активные угли. Из этих материалов, содержащих до 100 г активного угля в 1 м² ткани, можно изготавливать части одежды, защищающие от токсичных газов.

6.8. ДРУГИЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

Кроме вышеописанных случаев очистки воздуха и газов активный уголь широко применяется в разнообразных промышленных процессах. Ниже рассматриваются отдельные примеры использования активного угля.

6.8.1. Очистка сжатого воздуха

При использовании поршневых компрессоров для получения сжатого воздуха невозможно избежать испарения смазочного масла, которое при последующем охлаждении может образовывать масляный туман или масляные пары. Капли масла можно удалить с помощью соответствующего отбойного устройства, тогда как парообразные масляные примеси удаляются адсорбцией на активном угле. Даже при использовании работающего без масла турбокомпрессора для получения очень чистого сжатого воздуха необходим угольный фильтр, так как во многих случаях всасываемый воздух загрязнен другими промышленными выбросами.

Устанавливаемый с напорной стороны угольный фильтр обычно представляет собой цилиндрический патрон с параметрами, обеспечивающими время контакта около 1 с. Молекулы масла относительно большие, поэтому можно использовать среднепористые активные угли с цилиндрическими гранулами диаметром 3—4 мм. Если предполагается незначительное выделение масла или необходимо обеспечить удобную замену угольной шихты, чаще всего используют уже готовые патроны с активным углем. Поскольку такие фильтрующие патроны содержат в основном активный уголь, формованный со связующим, его адсорбционная способность, естественно, низка, однако большим преимуществом является простота в обращении.

Наряду с соответствующими тканевыми материалами, осушителями (силикагель) и осушающими процессами (вымораживание) фильтры с активным углем позволяют получать сжатый воздух, удовлетворяющий очень высоким требованиям к качеству, которые предъявляются, например, в производстве пищевых продуктов, на пивоваренных заводах, химико-фармацевтических предприятиях. При правильном выборе параметров и условий эксплуатации фильтров вполне возможно снижение содержания масла до $0,5 \text{ млн}^{-1}$. При этом большое значение имеет регулярная замена угля после очистки от 10 до $50\,000 \text{ м}^3$ воздуха/кг угля.

6.8.2. Очистка углекислого газа

При использовании CO_2 в производстве сухого льда или безалкогольных напитков сивушные масла типа изоамилового спирта извлекаются из него в больших адсорбционных колоннах с активным углем. Отработанные слои можно регенерировать водяным паром благодаря большей летучести десорбируемых веществ по сравнению с водяным паром. Однако, поскольку сивушные масла легко окисляются, необходимо строго контролировать температуру и охлаждать слой угля воздухом после регенерации. В противном случае теплота реакции окисления остаточных органических веществ в слое может привести к перегреву и самовоспламенению угольной шихты.

При получении CO_2 сжиганием газа или мазута его вымывают из дымового газа раствором моноэтиламина. Выделяемый из рабочего раствора диоксид углерода перед применением (например, в производстве безалкогольных напитков) должен очищаться на активном угле, так как несмотря на последующее окисление раствором перманганата калия он все еще содержит примеси с неприятным запахом и привкусом.

Диоксид углерода из природных источников во многих случаях также требует очистки на активном угле для удаления веществ с неприятным запахом и привкусом (в основном следов сероводорода).

7. РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

7.1. ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

При рекуперации растворителей и в других процессах очистки воздуха органические пары выделяются из смеси несорбирующихся газов (воздуха) достаточно простым способом, тогда как при разделении смеси двух постоянных газов с помощью активного угля необходимы определенные технологические приемы. Уже в 1918 г. в Европе был разработан адсорбционный процесс, позволяющий разделять легколетучие и высококипящие углеводороды. Он нашел применение в основном на нефтепромыслах в Восточной Европе, особенно в Румынии, а позднее в способе концентрирования углеводородов, разработанном Фишером — Тропшем.

Процесс разделения веществ основан на том, что в слое активного угля, насыщенном парами различных летучих веществ, происходит их фракционирование. Вначале все компоненты смеси адсорбируются, но уже через короткий промежуток времени со стороны входа в колонну начинается десорбция более летучих компонентов и их сорбционный фронт перемещается по слою угля до появления проскоковых концентраций на выходе. При этом проскоковая концентрация легколетучего вещества может ненадолго превысить концентрацию на входе в слой!

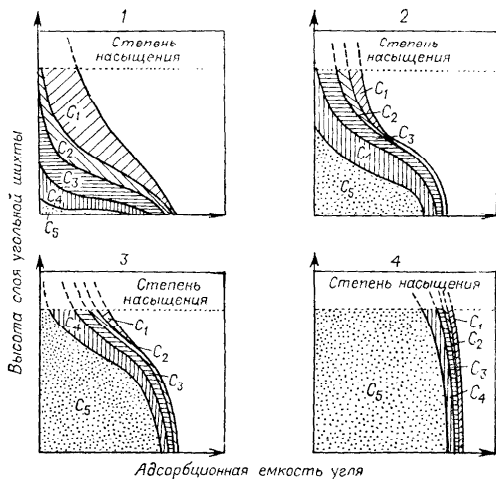
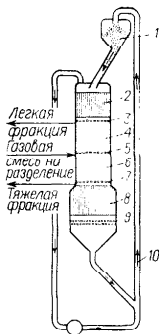


Рис. 7.1. Разделение углеводородов в процессе адсорбции.

рис. 7.2. Схема установки для процесса гиперсорбции:

1 — загрузочный бункер; 2 — зона охлаждения активного угля; 3, 7 — распределительные решетки; 4 — адсорбционное пространство; 5 — промежуточная распределительная решетка; 6 — ректификационный объем; 8 — обогреваемый регенерационный объем; 9 — опорная решетка; 10 — пневматический лифт.



В случае разделения природного или синтетического газа вначале присутствует смесь углеводородов C_1 — C_5 . В природном газе содержатся в основном насыщенные алифатические углеводороды, тогда как в состав синтетического газа входят значительные количества ненасыщенных углеводородов. На рис. 7.1 показано изменение состава адсорбированной смеси в процессе адсорбции. В зависимости от времени работы слоя угля из смеси углеводородов можно выделить определенные фракции. Например, можно последовательно выделить фракции от C_1 до C_4 , если постепенно насыщать адсорбер углеводородом C_5 . Высшие углеводороды можно отгонять из насыщенного слоя водяным паром. В процессе необходимой в этом случае конденсации можно выделить небольшие количества углеводородов C_3 и C_4 , поскольку они десорбируются первыми и проходят ступень конденсации в газообразной форме.

После второй мировой войны в США разработан способ непрерывного разделения газов на основе гиперсорбции, позволяющий разделять газовую смесь на низко-, средне- и высококипящие компоненты (рис. 7.2). Адсорбент после охлаждения непрерывно перемещается через распределительную решетку 3 в адсорбционное пространство 4. Под вторую промежуточную решетку 5 подается газовая смесь. Активный уголь после прохождения через ректификационный объем 6 поступает через третью распределительную решетку 7 в регенерационный объем 8 с внешним обогревом. После отсеивания пыли регенерированный уголь вновь направляется в загрузочный бункер 1. Низкокипящие компоненты, десорбирующиеся при повышении температуры в нижних зонах, поступают в газовый поток, направляющийся вверх, и выводятся в виде легкой фракции. Высококипящие компоненты десорбируются только в обогреваемом регенерационном объеме 8 и выделяются в виде тяжелой фракции. Как и при обычной перегонке, увеличивая число промежуточных решеток, можно получить довольно чистые фракции. Процесс гиперсорбции использовался в США для выделения этилена из крекинговых газов.

В ФРГ разработан подобный процесс ректисорбции (сорбционной очистки) для получения этилена из коксового газа. Таким способом удалось выделить этилен и этан 90 %-ной чистоты, хотя содержание каждого из них в исходном газе не превышало 2 % (об.). Это свидетельствует о высокой эффективности разделения в процессах ректисорбции и гиперсорбции.

В настоящее время оба процесса больше не используются по экономическим соображениям, а также из-за изменения сырьевой базы.

7.2. РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ ДВУХ ПОСТОЯННЫХ ГАЗОВ

В нормальных условиях невозможно эффективно разделить на активном угле смесь двух постоянных газов — водорода и монооксида углерода, водорода и метана. Однако при пропускании подобных газовых смесей, образующихся, например, в процессах рафинирования или при гидрировании угля, через активные угли под давлением 2—5 МПа более высококипящий газ адсорбируется значительно лучше. Если газы и активный уголь хорошо осушены, возможно очень резкое разделение газовой смеси; это видно по выходной кривой для смеси водорода и метана (рис. 7.3).

Регенерация активного угля, т. е. десорбция сильно сорбирующихся компонентов, осуществляется посредством перепада давления: давление в прямотоке резко снижается, а затем проводится продувка чистым газом низкого давления в обратном направлении. В нашем примере для десорбции целевого компонента до экономически оправданного остаточного содержания необходимо, чтобы объем чистого газа был равен объему газовой смеси, поступающей на разделение. Однако, поскольку регенерация проводится при низком давлении, то расходуется только 10—20 % газа, поэтому выход чистого газа составляет 80 %. Образующиеся при продувке газовые смеси можно вновь подвергнуть разделению, чтобы достичь экономически выгодного концентрирования компонентов смеси. В случае смеси метан — водород при десорбции получают относительно крутую кривую десорбции, которая после третьего цикла стабилизируется (рис. 7.4). Установки с перепадом давления

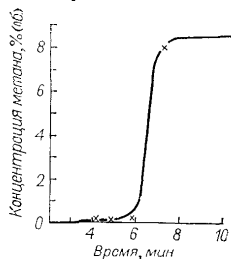


Рис. 7.3. Выход метана при адсорбции его на угле суперсорбон F30 из смеси 8% (об.) метана и 92% (об.) водорода (температура 30 °С; скорость потока 6 см/с; высота слоя угля 1,5 м).

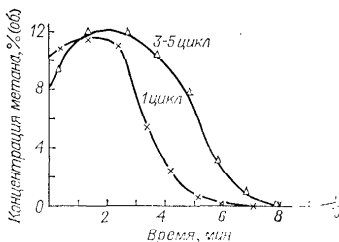


Рис. 7.4. Десорбция метана для смеси 8% (об.) метана и 92% (об.) водорода (активный уголь суперсорбон F30, насыщенный до проскака; десорбирующий газ водород; скорость потока 10 см/с; температура 30 °С; высота слоя угля 1,5 м).

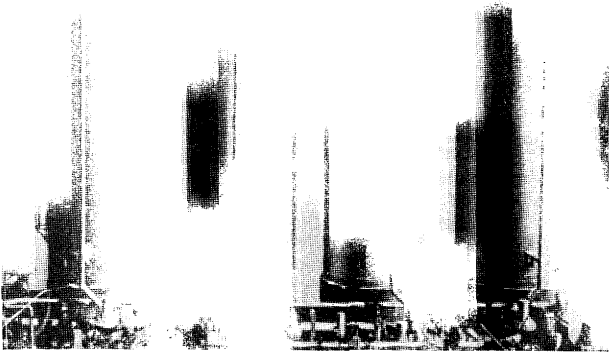


Рис. 7.5. Адсорбционная установка с перепадом давления (фотография Fa. Linde AG).

представляют собой ряд адсорберов объемом по 50 м^3 каждый, работающих в режимах, сдвинутых во времени; это позволяет вести квазинепрерывный процесс. На рис. 7.5 показана крупная промышленная установка для разделения метана и водорода.

По принципу процесса с перепадом давления можно разделять и концентрировать и другие газовые смеси — азот и гелий [2], дейтерий и водород [3].

7.3. РАЗДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА И АЗОТА В ПРОЦЕССЕ БФ («БЕРГБАУ-ФОРШУНГ»)

Один из технологических процессов разделения кислорода и азота последних лет основан на том, что скорость диффузии в тонкопористых адсорбентах в значительной степени лимитируется диффузией в порах, имеющих размеры, соизмеримые с размером молекулы азота (критический диаметр молекулы азота $0,3 \text{ нм}$). Пратш [4] показал, что коэффициент диффузии постоянных газов в активном угле, содержащем субмикропоры диаметром около 1 нм , слабо зависит от критического диаметра молекул. Напротив, при использовании углеродного молекулярного сита с размером пор $0,5\text{—}0,7 \text{ нм}$ скорость адсорбции зависит от размеров молекул; в этом случае контролирующим

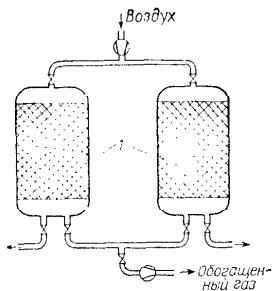


Рис. 7.6. Получение кислорода и азота в процессе БФ:

1 — адсорберы с активным коксом.

фактором является так называемая активированная диффузия. Несмотря на низкие равновесные емкости по азоту и кислороду, последний адсорбируется значительно быстрее. Через несколько минут адсорбция кислорода достигает 80 %-ной равновесной емкости, а адсорбция азота только 5 %-ной.

Этот эффект можно использовать, пропуская воздух под небольшим давлением через адсорбер с соответствующим углеродным молекулярным ситом в течение короткого промежутка времени. Затем адсорбер, насыщенный преимущественно кислородом, откачивают до остаточного давления 8—2,7 кПа при одновременном насыщении второго адсорбера. Как показано на рис. 7.6, с помощью воздушодувки и вакуумного насоса можно квазинепрерывно получать обогащенный кислородом газ с концентрацией кислорода 50—55 %. Если использовать часть обогащенного газа, полученного при десорбции, для продувки параллельно работающего адсорбера, можно достичь концентрации кислорода порядка 80 % (об.). Двух- и трехступенчатая технология процесса позволяет повысить чистоту кислорода.

7.4. ВЫДЕЛЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ИЗ ВОЗДУХА ФРУКТОХРАНИЛИЩ

После уборки урожая фруктов в них продолжается массообмен, т. е. фрукты поглощают кислород и выделяют диоксид углерода; при этом происходит дозревание. Поэтому в последние годы в местах выращивания фруктов строятся фруктохранилища, в которых сохранность семячковых плодов увеличивается не только благодаря охлаждению и регулированию влажности, но и посредством влияния на процесс созревания через газовую фазу. Уменьшая содержание кислорода в атмосфере хранилища и повышая концентрацию диоксида углерода, можно замедлить процесс созревания. В зависимости от вида сохраняемых фруктов оптимальная газовая смесь может состоять из 5—8 % (об.) диоксида углерода, 3 % (об.) кислорода и азота (остальной объем) [6].

После загрузки фруктов и герметизации хранилища воздух внутри него регулируется до требуемого состава вдуванием диоксида углерода, получаемого термическим или каталитическим способом. Обмен веществ у фруктов может привести к тому, что в определенный момент содержание диоксида углерода в атмосфере хранилища превысит оптимальное значение.

а содержание кислорода упадет ниже минимума. Это можно предотвратить адсорбцией диоксида углерода из воздуха хранилища на активном угле. Хотя диоксид углерода адсорбируется лишь в небольших количествах (в зависимости от парциального давления) (рис. 7.7), тем не менее, равновесие устанавливается за несколько минут.

Полное разделение диоксида углерода и воздуха невозможно, однако уже через несколько минут в адсорбере происходит значительное концентрирование диоксида углерода. Затем слой активного угля продувают подогретым свежим воздухом, поступающим снаружи; диоксид углерода быстро десорбируется, и адсорбер можно снова включать в систему кондиционирования. Воздух, оставшийся в мертвом объеме адсорбера и объеме между зернами активного угля, является дополнительным источником кислорода в атмосфере хранилища. Если его присутствие нежелательно, можно вывести его наружу вместе с воздухом хранилища посредством дополнительной продувки. В крупных хранилищах такой процесс обеспечивает удаление 300—500 кг CO_2 в сутки.

Кроме низких энергетических затрат преимуществом адсорбционных процессов по сравнению с устаревшими абсорбционными (скрубберами) является способность активного угля связывать этилен — нежелательный «гормон созревания», который выделяют при хранении яблоки. Органические примеси, содержащиеся в воздухе хранилища и концентрирующиеся на активном угле, постепенно снижают его адсорбционную способность, поэтому примерно через 5—6 лет следует заменять уголь на свежий.

Для описанных выше целей применяются в основном тонкопористые формованные угли. Разделяющая способность используемого угля в отношении диоксида углерода и кислорода зависит также от размера зерен — она возрастает у мелкозернистых формованных углей (рис. 7.8).

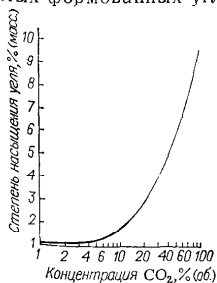


Рис. 7.7. Изотерма адсорбции диоксида углерода на активном угле аэросорб.

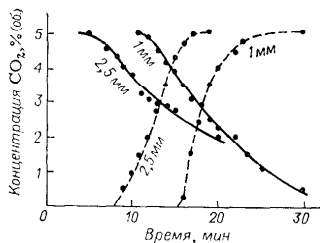


Рис. 7.8. Адсорбция [0 °C; 5% (об.) CO_2 в N_2] и десорбция (20 °C; воздух, свободный от CO_2) диоксида углерода на активном угле с различным диаметром частиц:

— — — — — проскоковая кривая; ————— кривая десорбции.

8. ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ И ОЧИСТКА ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ

8.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Жидкости можно очищать с помощью порошковых и зернистых активных углей. На зернистых углях ведутся преимущественно непрерывные, а на порошковых углях периодические процессы. Однако известны случаи использования порошковых углей и в непрерывных процессах.

8.1.1. Транспортировка и подготовка порошковых углей

Активные угли в порошкообразной форме доставляются в мешках или в автоцистернах. В целях обеспечения малого времени рабочего контакта порошковый уголь обычно довольно тонко измельчен, поэтому возникает проблема пыления при транспортировке и выгрузке, которая решается с помощью соответствующих мер. Специальные механизмы позволяют выгружать уголь из автоцистерны в запасной бункер; во избежание пыления бумажные мешки вскрываются и опорожняются в закрытых камерах или так называемых шлицепорезных станках. Затем выгруженный порошковый уголь пневматически транспортируется к большим по объему бункерам. Иногда применяются вакуумные механизмы для разгрузки тары, работающие по принципу пылесоса.

Обычно порошковые угли используются в виде суспензии, чтобы сократить время производственного процесса, необходимо

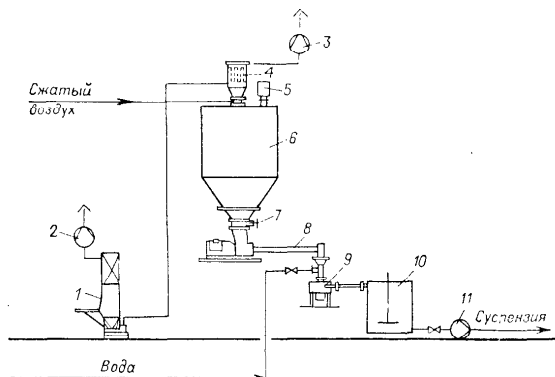


Рис. 8.1. Схема установки для суспендирования порошкового угля:

1 — загрузочное устройство; 2 — вентилятор; 3 — воздухоудвка; 4 — пылеуловитель; 5 — фильтр; 6 — бункер; 7 — заслонка; 8 — дозирующий шнек; 9 — смеситель; 10 — емкость для суспензии с мешалкой; 11 — дозирующий насос.

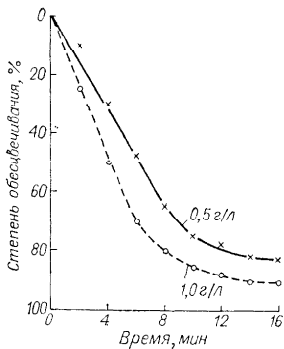
ное для смачивания активного угля с целью освобождения его пор от содержащегося в них воздуха. Этот процесс длителен, если не пользоваться определенными аппаратами, например механическими смесителями, работающими в непрерывном режиме. Применяются также мешалки интенсивного действия. Обычно суспензии приготавливаются с использованием воды или жидкостей, подлежащих очистке. Посредством умеренного перемешивания они поддерживаются в стабильном состоянии в течение нескольких часов. На рис. 8.1 дана схема закрытой установки для приготовления суспензий порошкового угля.

8.1.2. Технология применения порошкового угля

Наиболее распространенной формой использования порошковых активных углей является их смешивание с обрабатываемой жидкостью. Количество добавляемого угля определяется в предварительных испытаниях (см. раздел 8.1.3). Время контакта 15—30 мин является достаточным для большинства случаев; увеличение продолжительности контакта редко бывает полезным, однако оно не оказывает отрицательного воздействия на результат. Для обеспечения лучшего контакта частиц активного угля с адсорбируемыми примесями процессы очистки необходимо вести при интенсивном перемешивании.

Простейшим способом отделения тонкоизмельченного активного угля от жидкой фазы является отстаивание. Однако, из-за длительности его применяют лишь в редких случаях, например при осветлении вин. Обычно порошковый уголь отделяется с помощью фильтров (фильтр-прессов, секционных барабанных фильтров, патронных и рукавных фильтров). Иногда порошковые активные угли отфильтровывают без каких-либо добавок, однако в большинстве случаев приходится пользоваться добавками, улучшающими фильтрование. При этом добавку, чаще всего кизельгур, намывают на поверхность фильтра перед пропусканием через него раствора, содержащего активный уголь. Иногда случаются, когда вопреки всем мерам предосторожности в первый слой заносятся мельчайшие частицы угля до тех пор, пока на фильтрующем слое не осядет защитный слой из более грубодисперсных частиц угля, предотвращающий такое загрязнение. При фильтровании растворов с высокой вязкостью или содержащих большие количества очень мелкой взвеси часто наблюдается резкое возрастание толщины и сопротивления фильтрующего слоя. В этих случаях необходимо дозировать добавки в продолжение всего процесса фильтрования, чтобы образовалась рыхлая структура фильтрующей лепешки. Иногда происходит пептизация фильтруемых частиц, особенно при адсорбции на них коллоидных примесей, и тогда необходимо принимать специальные меры; например, можно регулировать pH раствора. В некоторых случаях этого осложнения

Рис. 8.2. Кинетические кривые обесцвечивания раствора пентаэритрита при различных навесках активного угля эпонит 114.



можно избежать, используя активные угли, содержащие фосфорную кислоту.

Поведение порошкового угля при фильтровании зависит от дисперсности, но в еще большей степени от формы частиц. Так, игольчатые остроконечные частицы активного угля из твердой древесины вызывают значительно меньшие нарушения процесса фильтрования, чем сферические частицы активных углей,

полученных химическим активированием из торфа или древесины хвойных пород. Часто обработку растворов разными партиями активного угля трудно объединить в непрерывный производственный процесс. В таких случаях предварительно подготовленную суспензию активного угля можно непрерывно добавлять к потоку обрабатываемого продукта и отфильтровывать из него. При этом достигается исключительно хорошее перемешивание и наименьшее время рабочего контакта. Для этих целей в большинстве случаев предусмотрена установка контактных камер перед фильтрующими системами. На рис. 8.2 показано изменение степени очистки в зависимости от времени контакта угля в процессе обесцвечивания раствора различными навесками угля. Иногда более короткое время контакта и соответственно неполное использование угля выгодно компенсируется более высокими навесками угля, поскольку в этих случаях можно работать с меньшими объемами растворов.

Если требуется только осветление продукта, т. е. необходимо удалить незначительную окраску, можно использовать так называемый слоевой фильтр. При этом жидкость прокачивается через слой активного угля с фильтрующими добавками. Для успешного ведения процесса с наименьшим временем контакта раствора с углем необходима большая фильтрующая поверхность шихты. Когда одновременно приходится удалять взвешенные в продукте вещества, обуславливающие его мутность, этот способ применяется особенно широко. Недостатком по сравнению с процессом смешивания является ухудшение качества фильтруемого продукта по мере отработки угольного слоя в процессе фильтрования.

В периодических процессах можно достичь определенной степени очистки, которая рассчитывается по результатам предварительных испытаний. Фильтрование через шихту также создает условия для высокой степени использования активного угля; в таком случае через новый намывной слой пропускают

растворы, уже подвергшиеся предварительной тонкой очистке, а затем этот частично отработанный слой в свою очередь используется для предварительной очистки продукта. При этом нет необходимости в замене фильтра, достаточно лишь изменить направление потока.

В заключение следует отметить, что технология применения порошковых углей весьма разнообразна и позволяет решать специфические задачи. Дозировку можно быстро изменять в соответствии с изменением цели. Неоспоримо преимущество порошковых углей в случаях, когда следует избегать даже кратковременного контакта продукта с большими количествами угля, например при очистке вин. Во многих процессах химической промышленности вещества подвергаются перекристаллизации с обработкой активным углем, чтобы после фильтрования получить чистый кристаллический конечный продукт. Так как с помощью активного угля в основном удаляются только следы примесей, препятствующих кристаллизации, обработка насыщенных растворов порошковым активным углем менее рискованна по сравнению с процессами перколяции через зеренный уголь, когда даже в обогреваемых колоннах незначительные колебания режима могут привести к внезапной кристаллизации в угольном слое.

8.1.3. Предварительные испытания. Определение количества и вида порошкового угля

В каждом новом процессе или при использовании нового активного угля необходимо лабораторное исследование для определения требуемого количества или для сравнения двух и более видов адсорбентов. Данные эксперимента оцениваются в большинстве случаев с помощью изотермы Фрейндлиха; подробное описание испытаний приводится в стандарте ASTM D 2355—65T. Согласно этой методике определенная часть обрабатываемой жидкости приводится в контакт с различными количествами угля (например, 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,6 %) в одинаковых условиях опыта. С помощью соответствующих методов анализа (колориметрия, УФ-спектроскопия) после фильтрования определяются остаточные концентрации вредных примесей. Для расчетов в логарифмической системе координат строится зависимость количества поглощенной примеси (в процентах на 1 г

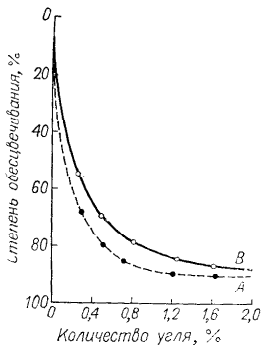


Рис. 8.3. Зависимость обесцвечивания от количества добавляемых активных углей A и B.

угля) от остаточной концентрации удаляемого вещества (в процентах от исходного значения). Как правило, на большей части шкалы концентрации получают прямую линию, которая позволяет определить количество угля, необходимое для достижения заданного интервала концентрации примеси (см. рис. 3.8). В равной степени возможно сравнение двух и более видов активных углей, где наряду с оценкой требуемого количества угля следует учитывать и их стоимость. Однако логарифмическая зависимость, хотя и облегчает анализ опытных данных, часто затрудняет оценку экономичности. Последняя легко осуществляется с помощью графика, построенного в координатах: степень очистки — количество адсорбента (рис. 8.3). Например, из рис. 8.3 видно, что в случае использования угля А добавление его к раствору в количестве свыше 1 % не дает никакого существенного повышения эффективности процесса.

8.1.4. Процессы, в которых используются зерновые угли

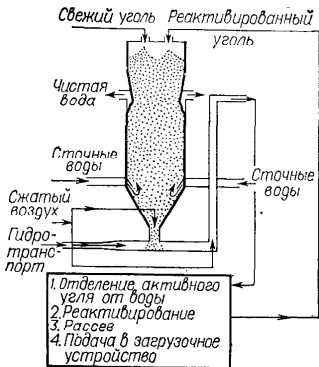
Уже в 1925 г. на водопроводной станции в Хамме применяли зерновые активные угли при получении питьевой воды. Сахарная промышленность также использует костяные и древесные угли в зерновой форме для осветления сиропов. В Европе, в частности в Германии, непрерывные процессы очистки на зерновых углях получили распространение главным образом в технологии водоподготовки, а в Америке — в производстве сахара. В последние двадцать лет в связи с усовершенствованием непрерывных процессов в химической промышленности появились новые адсорбционные процессы с применением зерновых углей.

Кроме технологичности непрерывного процесса большую роль играет безусловно лучшее использование активного угля: процессы с зерновыми углями можно вести в противотоке в квазинепрерывном режиме; в этих условиях общая высота угольного слоя распределена на несколько фильтров. При отработке первого фильтра, его заменяют новым, в то время как процесс продолжается с последовательным включением адсорберов. На последней стадии тонкой очистки включается свежий фильтр. Кроме того, можно реализовать принцип противотока в движущемся слое, когда через слой угля пропускается снизу вверх поток жидкости и при этом через определенные промежутки времени из нижней части адсорбера извлекается отработанный уголь; сверху загружается свежий или регенерированный уголь. В одном из патентов [1] описан механический подъемник, который обеспечивает транспортировку активного угля при одновременном поступлении жидкости в адсорбционную колонну; на рис. 8.4 показан один из адсорберов с зерновым активным углем без гидрозатвора. В установленные временные интервалы отработанный активный уголь выносятся

рис. 8.4. Адсорбер с зерненым активным углем.

нижней части аппарата водой или сжатым воздухом и направляется на реактивирование.

Несмотря на привлекательность непрерывных схем адсорбционных процессов с использованием зеренных активных углей очистки жидких сред, в их реализации встречаются определенные трудности. Во многих случаях даже при использовании очень прочных активных углей не удается избежать последующего фильтрования растворов для удаления мельчайшей угольной пыли, образующейся при истирании угля. При обработке горячих насыщенных растворов возможна кристаллизация вещества непосредственно в угольном слое из-за небольших колебаний температуры. По этим причинам и отчасти из-за меньшего времени воздействия предпочтение часто отдается классическим процессам на порошковых углях, описанным в разделе 8.1.2.



8.2. ОСВЕТЛЕНИЕ САХАРНЫХ СИРОПОВ

8.2.1. Сахароза

Сахарная промышленность относится к старейшим областям применения активного угля. В конце XVIII века началось производство сахарозы из сахарной свеклы (последствия военных действий и оккупации территории Европы армией Наполеона).

К этому времени была обнаружена обесцвечивающая способность древесных углей при обработке сиропов из сахарного тростника. Однако наилучшие результаты давал костяной уголь, открытый к 1811 г., поскольку он обладал не только адсорбционной способностью, но, благодаря присутствующим в нем фосфатам, оказывал также коагулирующее действие на белки, содержащиеся в соке сахарного тростника.

В начале XX века в производстве сахарозы стали широко применяться порошковые угли, полученные активированием химическими реактивами или водяным паром и обладающие высокой осветляющей способностью. До недавнего времени эта технология была основной в сахарной промышленности. Однако в последнее время на первый план выдвинулось осветление других сахаров (см. раздел 8.2.2); это наглядно видно на

примере американского рынка. Ниже показано использование активного угля для осветления сахара в США*, 1000 т/год:

	1962 г.	1963 г.	1972 г.	1976 г.
Сахароза				
из сахарной свеклы	—	1,8	1,8 (0,5)	1,8 (0,5)
из сахарного тростника	—	5,4	3,6 (1,8)	2,7 (1,8)
Другие сахара (глюкоза, фруктоза)	—	16,2	17,1 (2,2)	20,3 (4,5)
Суммарное количество угля	18,0	23,4	22,5	24,8
Доля использования активного угля в США	—	30%	—	26%

При использовании порошковых углей в огромных количествах, характерных для производства сахара, большое значение имеет одновременное развитие техники фильтрования и подготовка соответствующих вспомогательных фильтрующих средств. Активные угли используются главным образом на последней стадии подготовки, при так называемом рафинировании. В этом случае нагретые и предварительно осветленные растворы тростникового сахара обрабатываются в противотоке порошковым углем и кизельгуром (в качестве вспомогательного фильтрующего средства). Отработанная на этой стадии фильтровальная лепешка вновь суспендируется и используется для предварительной очистки. Хотя при такой технологии возможна значительная экономия угля, в других производствах она не получила распространения.

При рафинировании сахарозы используется в основном процесс перемешивания сахарного сиропа с порошковым активным углем при $pH \approx 7$ и максимальной температуре $80^\circ C$; навеска угля составляет около 0,2 % от массы сахарозы, время контакта 15—20 мин. Наряду с перемешиванием применяются также системы со слоевыми фильтрами и комбинации обоих вариантов. При слоевом фильтровании процесс можно вести в противотоке, при этом через фильтр пропускают вначале предварительно очищенный раствор продукта, а затем исходный неочищенный раствор. Однако в большинстве случаев, как и при перемешивании, необходимо поддерживать фильтрующую способность смеси уголь/кизельгур последующими добавками кизельгура. Для слоевого фильтрования необходимы широкопористые активные угли, которые оказывают быстрое действие, т. е. проявляют свою адсорбционную способность за короткое время контакта.

Хотя в прошлом активный уголь использовался почти исключительно для обработки густых сиропов, исследования по рафинированию сахара в Польше показали, что можно обрабатывать и жидкие сиропы. Поскольку в таких разбавленных растворах адсорбционное равновесие устанавливается быстрее, время контакта с активным углем может сократиться и кри-

* В скобках указана доля зерненого активного угля.

таллизуемость улучшится [2]. Благодаря этому уменьшаются потери сахара в мелассе.

К веществам, придающим окраску мелассе, относятся карамельные пигменты, продукты разложения моносахаридов и продукты конденсации с аминокислотами. Для удаления этих веществ, отличающихся большими размерами молекул, используются в основном крупнопористые типы активных углей. Активные угли для осветления сахарозы должны также иметь нейтральную реакцию для уменьшения вероятности расщепления (инверсии) дисахаридов.

Наряду с адсорбцией красителей активные угли удаляют из сиропов коллоидные вещества и комплексообразователи, при этом катионы железа, алюминия, кальция и магния переходят в нерастворимую форму и частично осаждаются на активном угле.

Нагревая материал, содержащий целлюлозу, с серной кислотой можно получить активный уголь с остаточными сульфогруппами, которые сохраняются и во влажном состоянии. Подобный продукт с катионообменными свойствами был впервые применен в 1934 г. в сахарной промышленности и получил название «коллактивит». Хотя на рынке он продержался недолго, однако способствовал разработке эффективных регенерируемых обесцвечивающих смол. В результате в Западной Европе они почти полностью вытеснили порошковый уголь из процессов получения сахарозы из сахарной свеклы, однако при переработке сахарного тростника активный уголь еще широко используется во многих странах. Большую роль в выборе технологии играют также экономические факторы.

В последние двадцать лет многие сахарорафинадные заводы перешли от процессов обесцвечивания сиропов на костяном порошковым угле к процессам с использованием зерненого угля. Благодаря повышению скорости фильтрования увеличивается срок службы активного угля. Для достижения удовлетворительной степени обесцвечивания необходимо время контакта от 3 до 4 ч, а температура всей системы должна поддерживаться около 80 °C.

Вновь создаваемые сахарорафинадные заводы, на которых сразу планируется применение зерненого активного угля, имеют адсорбционные колонны диаметром до 3 м и высотой 6—7 м. Иногда для поддержания постоянного значения pH используются также смеси активного угля с магнезитом. Кроме адсорберов с неподвижным слоем применяются и адсорберы с движущимся слоем. Фильтруемый раствор подается снизу вверх, а в нижней части аппарата периодически загружается отработанный уголь; одновременно через верх колонны продолжает поступать свежий или реактивированный уголь.

Во всех процессах с зерненым углем отработанный уголь вначале промывается и освобождается от сахара, содержащегося в порах, а затем транспортируется в реактивирующую

установку, основной составной частью которой является много-полочная печь. В большинстве случаев необходимо до или после реактивирования удалять из угля неорганические примеси посредством кислотной обработки.

8.2.2. Другие виды сахаров

При осахаривании крахмала в промышленном процессе образуются смеси глюкозы, мальтозы и высокомолекулярных полисахаридов. В зависимости от степени разложения говорят о крахмальной патоке (максимум 60 % глюкозы) или крахмальном сахаре (~70 % глюкозы). В Европе исходным сырьем для этих видов сахаров служит картофельный и кукурузный крахмал, а в США — преимущественно кукурузный крахмал; можно использовать и другие крахмалсодержащие материалы. Гидролиз крахмала производится с помощью разбавленной минеральной кислоты, чаще всего соляной, под давлением и при высокой температуре. Кроме этого известны способы его разложения с помощью энзимов. Общим для всех процессов является то, что вначале получают окрашенные в коричневый цвет реакционные растворы, которые перед использованием необходимо осветлять, так как крахмальная патока и сахар используются преимущественно в пищевой промышленности для приготовления кондитерских изделий и сладостей, мармеладов и ликеров. При обработке активным углем удаляются пигменты и протеины. Кроме того, активный уголь оказывает стабилизирующее действие, так как он удаляет содержащийся в гидролизате 5-гидроксиметилфурфурол, который сам имеет лишь слабую светло-желтую окраску, но обладает способностью образовывать сильноокрашенные продукты.

Щелочные активные угли применяются для этих целей только в редких случаях, так как щелочь может сделать окраску растворов еще более темной. Порошковый уголь используется на трех стадиях. Жидкий сироп, поступающий из реакторов, нейтрализуется вначале до $\text{pH} = 5$ и проходит предварительную очистку на уже использованном порошковом угле примерно при 80 °C. За последующим концентрированием следует тонкая очистка сиропа с помощью свежего угля, который затем вновь используется для предварительной очистки и, наконец, для очистки замкнутых стоков. Кроме порошкового угля, используемого в виде суспензии или фильтрующего слоя, в некоторых процессах применяется зерненный активный уголь, который можно реактивировать.

При получении сахарозы достаточна степень осветления 50 %, чтобы обеспечить кристаллизацию, при приготовлении глюкозы из крахмала требуется осветление до более низких остаточных концентраций. В этих случаях следует применять активные угли, обладающие высокой адсорбционной способностью по мелассе, а также достаточной емкостью при относи-

тельно малых остаточных концентрациях. Это означает, что такие угли должны иметь наряду с большой долей крупных пор достаточную тонкую пористость.

D-Фруктозу (левулезу) получают из сахарозы в процессе разложения энзимами и изомеризации и используют в производстве некоторых лекарственных препаратов и сахара для диабетиков. Для достижения необходимой в этих случаях чистоты требуется обработка реакционного раствора очень чистым, в основном порошковым, активным углем.

Молочный сахар, получаемый из коровьего молока, служит сырьем для приготовления диетических пищевых продуктов и фармацевтических препаратов. В этих случаях применение порошкового активного угля в виде суспензии в обрабатываемом растворе обеспечивает необходимую степень чистоты продукта.

8.3. ОЧИСТКА ПИЩЕВЫХ МАСЕЛ И ЖИРОВ

Важнейшими процессами очистки при рафинировании пищевых масел и жиров являются нейтрализация свободных жирных кислот, осветление и дезодорирование. В последнем из названных процессов активные угли находят широкое применение. Для этого используется активированный водяным паром тонкопористый порошковый уголь в смеси с отбеливающими землями; содержание угля в смеси составляет 10—20 %. Для уменьшения потерь при омылении предпочтительны нейтральные или кислые активаты. Иногда уголь предварительно смачивается, так как известно, что в таком виде он лучше поглощает определенные примеси. Обработка порошковым углем производится почти исключительно в дисперсном состоянии с перемешиванием при температурах до 100 °С; при обработке чувствительных к кислороду масел процесс ведется в условиях вакуума во избежание окисления. Время контакта составляет около 30 мин. Содержащееся в фильтровальной лепешке масло удаляется испарением или экстрагированием с помощью растворителя. Зерновые угли используются только в исключительных случаях, например при дезодорировании таллового масла.

Кроме запахов активный уголь также поглощает полициклические ароматические углеводороды растительного происхождения, содержащиеся в маслах и жирах. Для адсорбции полициклических соединений особенно подходит активированный водяным паром активный уголь эпонит, тогда как для удаления низкомолекулярных ароматических веществ достаточным является уже сам способ ведения процесса: испарение в вакууме. В обстоятельных исследованиях Бирнота [3] показано, что отбеливающие земли в этом случае не снижают эффективности активного угля. Как показали результаты испытаний по извлечению полициклических ароматических веществ из кокосового масла с помощью отбеливающих земель, активного угля эпонит[®] и испарения при 190 °С и давлении 1,33 кПа,

наибольшая степень очистки достигается при содержании угля 0,5—1,0 %, времени контакта 30 мин и температуре 100 °С в вакууме:

	Общая концентрация полициклических веществ, мкг/кг	Степень поглощения, %
1. Исходный материал (масло)	3220	—
2.1. Обработка 1%-ной отбеливающей землей	2885	13
2.2. Испарение, 220 мин	840	75
3.1. Обработка 0,5%-ным эпонитом [®]	450	87
3.2. Испарение, 220 мин	100	97
4.1. Обработка 0,5%-ным эпонитом [®] и 0,5%-ной отбеливающей землей	425	87
4.2. Испарение, 220 мин	97	97
5.1. Обработка 1%-ным эпонитом [®]	170	95
5.2. Испарение, 220 мин	58	98
6.1. Обработка 1%-ным эпонитом [®] и 1%-ной отбеливающей землей	185	95
6.2. Испарение, 220 мин	59	98

Эти данные ясно показывают, что правильно подобранный уголь в сочетании с обычным испарением эффективно удаляет полициклические ароматические соединения из пищевых жиров и масел, причем отбеливающие земли не препятствуют протеканию таких процессов.

8.4. ОСВЕТЛЕНИЕ И ОЧИСТКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ И ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Многие важные химические вещества содержат большие количества окрашивающих примесей, которые попадают в продукт из сырья или образуются в процессе производства. Такие примеси, которые мешают последующей обработке или являются токсичными, во многих случаях можно удалить с помощью активного угля. Во многих технологических процессах активный уголь применяется для удаления не только красящих или дурнопахнущих веществ, но и примесей, которые мешают ходу процесса в результате образования пены или эмульсии.

8.4.1. Неорганические химические реактивы

Исходная фосфорная кислота, получаемая из апатитов, содержит большую часть присутствующих в этих природных фосфатах органических примесей, представляющих собой в основном гуминовые кислоты и продукты их расщепления. Для производства безалкогольных напитков или получения фосфатов необходима чистая фосфорная кислота, поэтому исходный продукт должен пройти специальную обработку. Большая часть гуминовых веществ удаляется осаждением, остальные поглощаются активным углем. При этом в производстве различных фосфатов вначале применяется ступенчатая нейтрализация, обработка порошковым активным углем. Используется также

и процесс фильтрования через зерненный уголь; в таких случаях из-за кислого характера гуминовых веществ отработанный уголь регенерируется каустической содой, а после нескольких циклов может потребоваться и термическое реактивирование.

Широко распространенным процессом получения едкого натра является электролиз хлорида натрия. Образующаяся при этом щелочь может содержать следы ртути, которые необходимо удалить перед последующей переработкой. Органические ртутные соединения поглощаются активным углем в результате физической адсорбции, тогда как ртуть в ионной форме, по-видимому, восстанавливается до металла на поверхности угля подобно золоту, серебру и меди. В процессе очистки концентрированный едкий натр в нагретом состоянии ($\sim 80^\circ\text{C}$) в течение 6—8 мин пропускают через зерненный уголь. При этом можно удалить около 60—80 % ртути. Значительно больший эффект дает использование порошкового угля в намывных фильтрах. Предпосылкой для эффективного удаления в этом случае является относительно высокое давление при фильтровании. При очистке разбавленных растворов работают на более толстом слое по возможности тонкоизмельченного активного угля или с большей скоростью фильтрования. Подобным способом можно удалить следы ртути из растворов метилата натрия.

8.4.2. Органические соединения из природного сырья

Активные угли используются для очистки природных органических соединений значительно чаще, чем неорганических. В качестве примера здесь приводятся лишь некоторые продукты, хотя почти все химические вещества можно обрабатывать активным углем для достижения определенной степени чистоты. Часто активные угли используются лишь периодически для устранения отклонений в технологии процесса. Во многих случаях обработка активным углем является обязательной стадией процесса производства органических соединений из природного сырья.

Глицерин выделяется как побочный продукт разложения жиров в производстве мыла. Образующийся в этом процессе глицерин, несмотря на все усовершенствования техники перегонки, приходится обрабатывать активным углем в сыром состоянии, особенно на конечном этапе. Чаще всего с этой целью применяют порошковые угли, особенно в тех случаях, когда требуется высокая степень очистки: в производстве пищевых продуктов, фармацевтических препаратов и косметических средств.

Для получения нитроглицерина также используется очень чистое сырье. Поэтому к чистоте активных углей предъявляются высокие требования. Это относится и к содержанию золы, так как глицерин может растворять неорганические соли. Кроме того, активные угли не должны оказывать окисляющего

действия на глицерин, т. е. они должны быть по возможности свободны от поверхностных кислородных соединений. В связи с сокращением производства мыла из жиров возросло значение синтеза глицерина. В этом случае также целесообразно использовать на последней стадии очистку активным углем.

Желатин, получаемый щелочной обработкой органического костяного сырья, должен быть тщательно очищен перед использованием в пищевой промышленности, фотографии (фото-желатин) и фармацевтической промышленности (желатиновые пилюли). Для этого применяются в основном крупнопористые осветляющие угли в порошкообразной форме и в меньшей степени тонкопористые дезодорирующие угли. Чаще всего уголь используется с 8 %-ным водным раствором желатина; иногда для получения нужного результата приходится производить многократную очистку.

Пектин получают экстрагированием фруктовых и свекловичных отходов соляной кислотой и используют преимущественно в пищевой промышленности. Обработка порошковым углем позволяет получить необходимую степень чистоты. Как и при получении желатина фильтрование затруднено из-за большой вязкости, к тому же активный уголь может пептизироваться желатином. Расход активного угля для очистки пептина составляет в большинстве случаев около 1 % (масс.).

Кофеин, получаемый экстрагированием кофейных зерен или чая с помощью хлористого метила, необходимо очищать от примесей перед использованием в фармацевтической промышленности или производстве безалкогольных напитков. Обычно это можно осуществить с помощью порошкового угля с относительно низким содержанием ионов железа, поскольку кофеин может образовывать окрашенные комплексы с Fe^{3+} . Кофеин, получаемый экстракцией с помощью CO_2 , также необходимо подвергать подобной очистке.

Хинин вместе с другими алкалоидами экстрагируется толуолом из измельченной хинной корки, предварительно обработанной щелочью, и выделяется в виде моносulfата. Перед использованием в фармацевтической промышленности, главным образом в виде гидрохлорида, хинин следует многократно перекристаллизовать в присутствии порошкового угля.

Гормон поджелудочной железы (инсулин) выделяется для терапевтических целей из поджелудочной железы свиней или крупного рогатого скота. Важнейшей стадией очистки является адсорбция сильноокрашивающих примесей, содержащихся в инсулине, на активном угле.

8.4.3. Органические химические реактивы, получаемые в процессах биологического синтеза

Лимонную кислоту можно получить из углеводов, например раствора мелассы, в процессе сбраживания, вызываемого плесневым грибом (*Aspergillus niger*). Сырой продукт в

форме соли кальция имеет темно-коричневую окраску и содержит побочные продукты с сильным запахом. Обработка порошковым углем с сильным обесцвечивающим действием позволяет получить степень чистоты, необходимую для производства пищевых продуктов и безалкогольных напитков. В определенных условиях возможно также обесцвечивание лимонной кислоты на зерновых углях в непрерывном процессе.

При ферментативном получении молочной кислоты из гекозозы, мелассы и других крахмалсодержащих продуктов, она выделяется из реакционной смеси в виде соли кальция. Затем сильно загрязненный лактат кальция можно перекристаллизовать из воды с добавлением порошкового угля или очистить таким же способом молочную кислоту, выделяющуюся в процессе кислотной обработки.

Ряд других органических веществ, получаемых биологическим синтезом, например различные антибиотики типа пенициллина, стрептомицина, неомицина и тетрациклина, необходимо после завершения процесса синтеза также очищать с помощью активного угля.

8.4.4. Синтетические органические вещества

Даже при очень тщательном соблюдении режима реакционного процесса в редчайших случаях удается получить чистый конечный продукт. В зависимости от требований к чистоте продукта используются такие процессы, как перегонка или перекристаллизация (иногда с добавлением активного угля), представляющие собой испытанные химические методы. Благодаря высокой технологичности на первый план в таких случаях выдвигается обработка порошковым углем.

Широко используется обработка активным углем пластификаторов, особенно в случае применения последних для синтеза прозрачных синтетических материалов или материалов, обладающих сильным блеском. Некоторое количество активного угля добавляется уже в процессе синтеза продукта, чтобы помешать образованию побочных продуктов.

Синтетические смолы и соответственно их компоненты во многих случаях также требуют обработки активным углем. Так, меламиновая смола, используемая для получения высококачественных конечных продуктов, осветляется порошковым углем. Пентаэритрит, четырехатомный спирт, используемый для получения полиэфиров, можно освободить от красящих побочных продуктов с помощью активного угля. Во многих случаях капролактама также приходится обрабатывать активным углем, чаще всего в виде водных растворов, но иногда и в расплавах; при этом используется зерненный уголь. Кроме того, многие химически чистые продукты, используемые в фотохимии, например гидрохинон, на конечной стадии получения

подвергаются очистке от примесей на активном угле. Наконец, тонкая очистка активным углем играет большую роль в производстве лекарственных препаратов, витаминов и аминокислот.

8.5. ОЧИСТКА ВИНА, ПИВА И ФРУКТОВЫХ СОКОВ

8.5.1. Вино

Сусло и вина иногда имеют неприятный привкус и окраску, которые не устраняются обычными способами осветления. В этих случаях в соответствии с немецким винодельческим стандартом допускается их обработка активным углем, который при правильном его использовании является ценным вспомогательным средством в технологии виноделия. Трудность обработки углем заключается в том, что наряду с нежелательными примесями могут быть удалены ценные ароматические и пигментные вещества. Побочное нежелательное воздействие можно свести к минимуму, подбирая соответствующую марку угля и его дозировку.

Ненормальную окраску вина можно исправить с помощью крупнопористых активных углей. Под такой ненормальной окраской подразумевается слишком интенсивный коричневый оттенок у многих белых вин или бурый цвет у красного вина. Корректировка вкусовых качеств часто необходима для устранения привкуса плодоножек и перезрелых ягод, характерного для винограда позднего урожая. Для этого обычно используются тонкопористые активные угли, получаемые активированием водяным паром.

Порошковый активный уголь применяется в количествах, определенных в предварительных испытаниях, во время которых уголь интенсивно перемешивается с вином в специальной таре в течение 15—30 мин, а затем осаждается. Чтобы исключить слишком длительный контакт вина с углем, через два дня производится фильтрование. Обычно навески составляют от 5 до 20 г активного угля на гектолитр. Уже около 10 лет при подвальной обработке вин используется специальный гранулят, получаемый формованием порошкового активного угля с бентонитом [4], загрузка и транспортировка которого не сопровождаются образованием пыли. После добавления к очищаемому напитку гранулят распадается на составные части, что позволяет проявляться качествам порошкового угля. Такой гранулят можно получать из активных углей как осветляющего свойства, так и устраняющих привкус.

В последние годы привкус гнили, вносимый плодами, успешно удаляют непосредственно в сусле или мезге. Таким образом можно избежать обработки перебродившего конечного продукта и связанного с этим риска потери ценных вкусовых качеств вина. Из побочных действий можно отметить одновременную адсорбцию остаточных фунгицидов, что обеспечивает

более надежное дрожжевое действие и брожение. Более подробные исследования в этом направлении пока не опубликованы.

В главных странах-производителях вермута, шерри и других крепких вин большие партии белых и красных вин осветляются активным углем. Для этих целей используются преимущественно высокоактивные крупнопористые порошковые угли.

8.5.2. Пиво

Приготовление пива включает ряд сложных биологических и технологических стадий, в которых неизбежно отклонение от стандартов, определяющих качество готового продукта. Обработка пива небольшими партиями активного угля широко применяется пивоварами; при этом предпочтение оказывается активному углю с очень крупными порами, который используется в небольших дозах. Такой уголь поглощает вещества, определяющие вкусовые качества пива в меньшей степени, чем другие виды углей. Неприятный привкус пива устраняется обработкой тонкопористыми углями, которые можно успешно применять и для извлечения вредных дубильных веществ из последних сливов варки.

Несмотря на многочисленные исследования не удалось доказать, что активные угли оказывают стабилизирующее действие. Так, Шилфарт [5] установил, что активный уголь поглощает прежде всего дубильные вещества, пигменты и вещества, придающие горький вкус, тогда как содержание белка почти не меняется. Наблюдаемый стабилизирующий эффект он объяснял как следствие удаления дубильных компонентов отстоя. Кроме того, обработка активным углем приводила к повышению устойчивости пены, что объяснялось адсорбцией разрушающих пену солодовых жиров. Только при дозах выше 10 г/гл отмечается определенное улучшение качества пива. Рёттгер [6] изучал влияние распределения пор по размерам у трех различных углей на адсорбцию веществ, входящих в состав пива. Крупнопористые угли давали наибольшее снижение общего содержания белкового азота (1,1 мг азота на 100 мл пива при дозе активного угля 20 г/гл); тонкопористые угли позволяют в подобных условиях снизить общее содержание азота только на 0,8 мг. Во всех случаях имеет место адсорбция горьких, дубильных веществ и антоцианогенов, приводящая к явному снижению вкусового качества пива.

Несмотря на эти противоположные эффекты, которые могут быть обусловлены различием сортов пива и используемых активных углей, последние широко применяются в пивоварении для корректировки качества пива. В США и ряде других стран применение активного угля (в количестве около 15 г/гл) обычно сочетается с другими стабилизирующими методами [7].

8.5.3. Фруктовые соки

Яблочные соки, приготовленные из полу- или полных концентратов, часто имеют необычную темную окраску, вызываемую процессами окисления или конденсации при выпаривании. Добавление крупнопористого активного угля в умеренных количествах позволяет исправить неприятный цвет.

При приготовлении цитрусовых соков выдавливанием фруктов в конечный продукт частично попадают нежелательные эфирные масла и горькие вещества из цедры, особенно в тех случаях, когда разрушается клеточное строение цедры в результате микробиологических процессов. Фильтрация через тонкопористый зерненный уголь позволяет полностью удалить эти вещества, ухудшающие вкусовые качества; использование порошкового угля исключено из-за содержащейся в таких соках мякоти плодов.

8.6. ОЧИСТКА СПИРТА И СПИРТОВЫХ НАПИТКОВ

8.6.1. Спирт

Этиловый спирт, получаемый спиртовым брожением, можно очистить от сивушных масел и альдегидов до необходимой степени чистоты с помощью перегонки. При повышенных требованиях к чистоте продукта, предъявляемых в парфюмерной промышленности и производстве спиртовых напитков, очищенный перегонкой концентрированный спирт снова разбавляют водой и с небольшой скоростью пропускают через большой адсорбер, заполненный зерненным активным углем. Время контакта составляет 1 ч и более. Обработка тонкопористым активным углем позволяет удалить все следы сивушных масел, при этом приходится мириться с образованием небольших количеств альдегидов. Так как для окончательного концентрирования необходима повторная перегонка, альдегиды можно удалить на этой стадии обработки. Активный уголь регенерируется многочасовой обработкой водяным паром; срок службы такой шихты нередко составляет 2—3 года.

8.6.2. Спиртовые напитки

Применение активных углей для улучшения вкуса и запаха виски известно уже давно. При этом не только улучшается качество, но и сокращается время выдержки. Удаление компонентов, придающих нежелательный привкус и запах, осуществляется в процессе адсорбции; причина ускоренного созревания до конца не выяснена. Вероятно, активный уголь способствует ускорению окисления содержащихся в дистилляте альдегидов до кислот. При взаимодействии их со спиртом могут образовываться эфиры, придающие продукту типичные вкусовые каче-

ства выдержанного виски. Для приготовления виски вначале использовался зерненный уголь в непрерывных процессах. Однако в настоящее время применяются небольшие навески (0,1—0,2 %) порошкового угля и время контакта с виски составляет около 1 ч. При обработке низкосортных партий дозы угля следует увеличивать. Использование порошковых углей позволяет устранить осложнения, обусловленные контактом виски с большими дозами свежего угля в непрерывных процессах.

При приготовлении светлого рома и водки заключительная стадия очистки обычно проводится на активном угле. При этом чаще всего используются отмытые от щелочи тонкопористые активные угли в зерненной форме. Шихта зерненого угля регулярно регенерируется перегретым водяным паром; срок службы углей достигает нескольких лет, особенно при использовании высококачественных прочных к истиранию формованных углей. Кроме очистки от веществ, придающих неприятный запах и вкус, обработка активным углем приводит к гомогенизации отдельных партий дистиллята, что очень важно для получения высококачественных марочных дистиллятов.

8.7. ХИМИЧЕСКАЯ ЧИСТКА

Свыше 80 % всех предприятий по химической чистке применяют тетрахлорэтилен в качестве растворителя. Перегонка растворителя после чистки одной партии одежды слишком невыгодна, поэтому большинство предприятий производит ее после 10—15 циклов чистки. Однако за это время во флотационном растворе обязательно появится мусор и сошедшие с ткани красители, ухудшающие последующую чистку, поэтому уже давно используют комбинацию механического фильтрования ворсенок с адсорбцией на активном угле. Для этого вначале на фильтр намывается слой кизельгура, а затем смесь порошкового активного угля с кизельгуром. Такими способами можно удалить не только красители, но и жирные кислоты, входящие в состав пота, пропитывающего одежду. Для этого

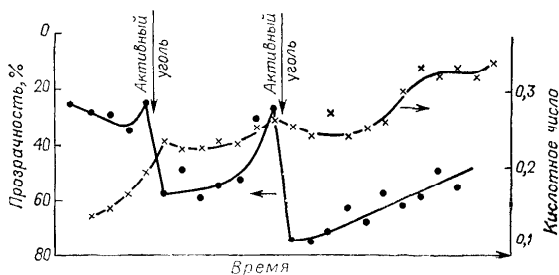
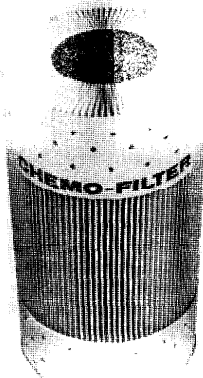


Рис. 8.8. Активность угля в процессе химической чистки.

Рис. 8.6. Патрон с активным углем для химической чистки (фотография Chemofilter).



особенно подходят щелочные активаты, поскольку они кроме адсорбции нейтрализуют эти кислоты. На рис. 8.5 показано влияние непрерывного добавления активного угля на содержание красителей и жирных кислот в аппарате химической чистки.

В последние годы вместо намывания порошкового угля применяются готовые патроны, которые кроме специальной бумаги или ткани для удаления ворсинок содержат зерненный активный уголь. На рис. 8.6 представлен патрон с активным углем, используемый на большинстве современных предприятий химической чистки. Иногда в таких

патронах используется также смесь активного угля с неорганическими сорбентами, при этом последние предназначены для нейтрализации жирных кислот.

8.8. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ

Многие электролиты, особенно на основе никеля, содержат органические добавки. Такие добавки придают глянец и оказывают полирующее действие. Это относится, в частности, к сульфамиду, и производным кумарина, бутандиола и пиридина. При высокотемпературной обработке эти вещества окисляются под воздействием электрического тока. Образующиеся при этом продукты разложения мешают бездефектному осаждению металла, поэтому их удаляют адсорбцией на активном угле. Для этого в отдельную емкость добавляют определенное количество порошкового угля и приводят его в контакт с электролитом посредством интенсивного перемешивания, перекачивания или продувания воздухом. После осаждения и фильтрования все добавки в электролите следует восполнить, так как адсорбируются не только продукты разложения. Для полной очистки, которая часто необходима после нарушений технологического режима (засасывание масла), служит байпасное фильтрование части потока при работе установки; в этом случае в общей ванне поддерживается низкий уровень примесей. Для таких процессов с байпасной очисткой используются порошковые угли в намывных слоях, широко применяются также фильтры с зернеными углями. Фильтрование в этих случаях

должно быть более тщательным, чтобы не занести в электролиты угольную пыль, образующуюся при истирании. Иногда активные угли применяются также для обработки исходных материалов для электролитов, чтобы предотвратить попадание нежелательных примесей. Активные угли, используемые для очистки ванн, должны быть свободны от сульфидов. Для этого особенно подходят тонкопористые угли, полученные активированием водяным паром. Навески для полной очистки обычно составляют около 2—10 г/л, однако почти всегда проводятся предварительные испытания, чтобы исключить возможность передозировки. В чувствительных гальванических процессах (благородные металлы) или ваннах с небольшим выходом (гальванопластика) естественные примеси кальция в активных углях могут привести к нарушениям процесса из-за образования гипса. В этих случаях используются специальные отмытые активные угли.

9. ВОДОПОДГОТОВКА

9.1. ПОДГОТОВКА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

9.1.1. Историческая справка

При изучении технической литературы, содержащей исторические сведения о применении угля для подготовки питьевой воды, авторы обнаружили у Мантелла [1] перевод текста с санскрита, относящегося примерно к 200 г. до н. э.: «Воду следует держать в медных сосудах на солнце и фильтровать через уголь». Таким образом, уже в этом случае упоминаются три широко распространенных в настоящее время процесса водоподготовки: использование олигодинамического действия меди (в современных процессах предпочтение оказывается серебру, гл. 12.7), обеззараживание ультрафиолетовым излучением и адсорбция на угле.

В XVIII веке в богатых домах Англии воду держали в деревянных, обугленных изнутри сосудах. Этот способ использовался также на морских судах для хранения питьевой воды во время долгого плавания. В XIX веке в США и Англии отказались от применения зерненого древесного угля при водоподготовке из-за недостаточной эффективности процессов и низкой прочностью продукта, приводящей к его быстрому механическому разрушению.

9.1.2. Промышленная подготовка питьевой воды

В начале двадцатого столетия производство активного угля приобрело промышленные масштабы, а вскоре появилась возможность применения этого продукта для подготовки питьевой воды. В первое время основное внимание обращалось на разработку способов устранения запаха и привкуса. Особенно большие трудности создавали примеси фенолов, которые попа-

дали в природный круговорот воды в составе сточных вод коксохимических заводов; вступая в реакцию с хлором, добавляемым для дезинфекции воды, они образуют хлорфенолы, которые придают воде еще более неприятный запах и привкус.

Определенной вехой в истории активного угля считается 1927 г.: в Чикаго удалось предотвратить загрязнение питьевой воды хлорфенолом благодаря применению порошкового активного угля в сочетании с медленно фильтрующим песчаным фильтром. Сотни водопроводных станций, особенно в США перешли на этот способ водоподготовки. Примерно в то же время в Германии на водопроводной станции города Хамма в Вестфалии был установлен угольный фильтр для очистки питьевой воды, которую ранее практически невозможно было употреблять из-за неприятного привкуса. Поскольку примеси в воде почти исключительно состояли из фенола, уголь приходилось регенерировать водяным паром в течение нескольких недель в интервалах между циклами очистки. Водопроводная станция города Кенигсберга в Восточной Пруссии уже давно использовала порошковый активный уголь для устранения затхлого привкуса водорослей, появлявшегося в определенное время года; при этом доза порошкового угля составляла 5 г/м³.

В период между первой и второй мировыми войнами резко возросло потребление воды быстро развивающейся промышленностью. Это привело к необходимости использовать для подготовки питьевой воды наземные воды, загрязненные органическими примесями. Лабораторные исследования того времени показывали, что иногда для очистки воды от неприятного привкуса и запаха требовалось до 30 г порошкового угля на 1 м³ воды. Несмотря на очистку плохой вкус воды сохранялся из-за недостаточного содержания кислорода; это обстоятельство привело к распространению практики добавления окислителей, особенно хлора и озона. Вскоре в Германии озонирование было почти полностью заменено хлорированием сырой воды, которое технически легче осуществимо; кроме того, большие дозы хлора позволяли удалять из воды аммиак. Поэтому в течение почти двадцати лет после Второй мировой войны важным свойством водоочистных углей наряду со способностью поглощать вещества, придающие воде неприятный запах и привкус, считалась также хорошая адсорбционная способность по хлору и озону. Зерновые угли оценивались по длине слоя половинного поглощения хлора (см. раздел 5.5.2) и адсорбции фенола, определяемой по DIN 19603 (см. раздел 5.4.3). В соответствии с требованиями Американской ассоциации водоснабжения оценка эффективности порошкового активного угля также включает параллельные определения поглощающей способности по фенолу и веществам, придающим воде неприятный привкус и запах.

Используемые на отдельных водопроводных станциях технические разновидности фильтров с активным углем оч

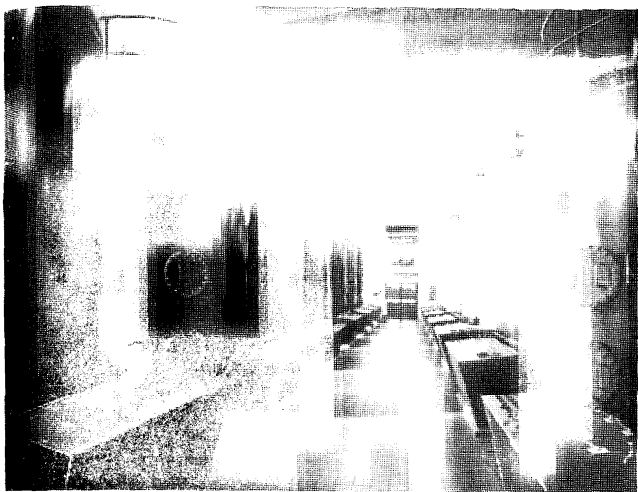


Рис. 9.1. Фильтры с активным углем для подготовки питьевой воды (фотография Luigi).

сильно различаются между собой по конструкции и назначению в зависимости от специфических особенностей очищаемой воды. Так, известны станции, где порошковый активный уголь добавляется вместе с коагулянтom, а затем отделяется от него в отстойниках. Однако в большинстве случаев используются специальные емкости для порошкового угля, чтобы избежать снижения его адсорбционной способности при контакте с коагулирующими частицами; порошковые угли можно затем разделить на песчаном фильтре.

В ФРГ при подготовке питьевой воды используется почти исключительно зерненный уголь в слоях высотой 2—3 м. На рис. 9.1 показана батарея закрытых фильтров из зерненого угля, используемых для дехлорирования и улучшения вкуса воды после коагуляции, отстаивания и хлорирования.

В системах подготовки питьевой воды иногда используются гравийные фильтры, в которых слой гравия толщиной 1—2 м служит подложкой для слоя зерненого угля толщиной 10—20 см. В подобных комбинациях высокая производительность достигается только при чрезвычайно низкой скорости потока. Тем не менее такой способ может оказаться полезным для временной защиты при аварийных ситуациях, например при попадании масла и подобных примесей в местах забора воды на водопроводных станциях.

9.1.3. Адсорбционные установки на современных станциях водоподготовки

В первые два десятилетия после второй мировой войны возросли мощности фильтров из зерненого угля особенно в районах вдоль Рейна, бедных грунтовыми водами. На первом плане стояли задачи по дехлорированию, деозонированию, а также удалению марганца, дурного запаха и привкуса, которые придает воде примеси органических веществ.

В конце 60-х годов в связи с возрастающим интересом к способам борьбы с загрязнением биосферы химическими агентами и синтетическими веществами развернулись широкие исследования состава примесей в воде Рейна и других рек. Подобные работы проводились в Институте Энглера-Бунте Карлсруэ совместно с крупными водоочистными предприятиями на Нижнем Рейне; они позволили определить присутствие примесей в составе сточных вод промышленных, бытовых и ремесленных предприятий. Хотя большая часть этих примесей подвергалась биологическому разложению при прохождении через грунт, в береговом фильтрате около Дюссельдорфа значения DOC* достигали 2—3 мг/л [4], а около Дюссельбурга 2—4 мг/л [5]. Эта концентрация составляет половину общего содержания органических примесей в Рейнской воде. Отдельные процессы водоподготовки позволяют снизить содержание органических веществ. Однако опубликованное в 1972 году исследование показало, что 20—30 % содержащихся в речной воде примесей все еще попадают в питьевую воду. Присутствие примесей в питьевой воде, которая должна иметь безупречные вкусовые качества, привело к основательному изменению технологии водоподготовки.

Основная задача состояла прежде всего в разработке надежных аналитических методов контроля на отдельных ступенях водоподготовки, позволяющих оценить специфическую способность активных углей. Подробное исследование содержания весьма многочисленных примесей в воде фактически бессмысленно; в настоящее время пользуются суммарными параметрами, например, УФ-поглощением, и содержанием растворенного органически связанного углерода (DOC). Зонтгеймеру [6] удалось установить, что для некоторых вод существует определенная зависимость между этими двумя методами анализа, которая, однако, меняется пропорционально изменению содержания примесей в воде. В настоящее время повсеместно распространен простой метод измерения УФ-поглощения при 250 нм. Среди многочисленных органических веществ, содержащихся в сырой воде, наибольшее значение имеют органические хлорсодержащие соединения, известные своей токсичностью. Эти хло

* DOC — Dissolved Organic Carbon — содержание растворенного органического углерода.

содержащие примеси могут попадать в реку и ее прибрежные фильтраты со стоками или образовываться из гуминовых веществ при хлорировании сырой и питьевой воды [7—9].

В соответствии с исследованием, проведенным в 1975 г. в 80 крупных городах США [10], содержание хлороформа (основной компонент органических примесей) в питьевой воде составляло 21 мг/м^3 . В более 10 % всех случаев эта величина превосходила даже 100 мг/м^3 . Напротив, в питьевой воде 100 городов ФРГ среднее содержание хлороформа составляло только $1,2 \text{ мг/м}^3$ [11]. Однако следует заметить, что хлороформ и другие галоформы составляют лишь часть общего содержания органических соединений хлора. Определение индивидуальных органических соединений галогенов можно провести с помощью газовой хроматографии в сочетании с масс-спектроскопией [12].

По описанным выше причинам активные угли, пригодные для подготовки питьевой воды, должны обладать возможно большей избирательной способностью по отношению к органическим соединениям хлора. Поскольку для эффективного использования активного угля чрезвычайно важна не только равновесная емкость, но и кинетика, т. е. протекание адсорбционного процесса во времени, испытания не следует ограничивать только статическими измерениями адсорбции. Однако адсорбционное равновесие имеет большое значение для скорости диффузии в приповерхностной пленке и порах [13]. На практике в каждом отдельном случае проводятся кинетические испытания как в стационарных условиях, так и с перемешиванием.

Если определение адсорбционной способности проводится вне водопроводной станции, можно использовать для этих целей вытяжки из отработанных водоочистных углей, при этом результаты могут значительно измениться при замене элюирующего агента или вида угля. В результате этого вытяжки отработанных углей из установок на Дунае имеют иной состав, чем на Нижнем Рейне. Поэтому испытания обычно проводят на модельных веществах, наиболее близко отражающих адсорбционное поведение основных примесей водных источников. Для этих целей подходят лигнинсульфоновая кислота, а также *n*-нитрофенол, используемый в качестве модельного соединения для органических примесей, содержащих хлор [14].

Хельцель и Зонтгеймер [15] предложили способ определения изотермы адсорбции Фрейндлиха на порошковом активном угле по адсорбции органических примесей из неочищенной воды или разбавленного раствора лигнинсульфоновой кислоты, к которому добавляли 1 мг/л *n*-нитрофенола. Количество адсорбента рассчитывали для остаточной концентрации органического вещества, равной 25 %-ной исходной концентрации или 5 %-ной остаточной концентрации *n*-нитрофенола. Адсорбционную емкость определенного количества активного угля пересчитывали с помощью насыпной плотности на сбе́м активного

угля; производительность фильтра вычисляли по объему очищаемой 1 м³ угля до предельно допустимой концентрации примеси. В зависимости от того, какое вещество принимается за основное (органическое вещество или *n*-нитрофенол), отдельные виды активных углей могут оцениваться по разному. Ниже приведено сравнение двух активных углей А и В по равновесным изотермам адсорбции Фрейндлиха [14] — указаны объемы воды (в м³), очищаемой 1 м³ активного угля до допустимой остаточной концентрации примеси:

	Уголь А	Уголь В
Неочищенная вода до остаточной концентрации органического вещества 25%	41	30
Неочищенная вода + 1 мг/л <i>n</i> -нитрофенола до остаточной концентрации органического вещества 25%	28	27
<i>n</i> -нитрофенола 5%	16	19

9.1.4. Современные системы подготовки питьевой воды

Сырая вода, используемая для подготовки питьевой воды на отдельных водопроводных станциях, часто различается по составу и содержанию вредных примесей, подлежащих удалению. Поэтому разработка единого технологического подхода для всех систем водоподготовки нереальна. Ниже подробно рассматриваются типичные примеры сочетания адсорбционной техники с другими процессами на созданных в последние годы новых установках водоподготовки, использующих активные угли.

Дюссельдорфский процесс [16—18]. С 1961 г. на различных установках городских станций водоподготовки в Дюссельдорфе использовали преимущественно береговой фильтрат, т. е. грунтовые воды, в значительной степени очищенные фильтрацией речной воды через почву в колодцы. Несмотря на это, сырая вода содержала, кроме железа и марганца, растворимые органические вещества, придающие ей дурной привкус и запах, а иногда обладающие токсичностью.

На первой стадии сырая вода прежде всего озонируется; время контакта в среднем составляет около 30 мин. Расход озона в последние годы поднялся от 2 до 3 г/м³ в связи с возросшим загрязнением сырой воды. Кроме известного действия озона на органические примеси в воде,

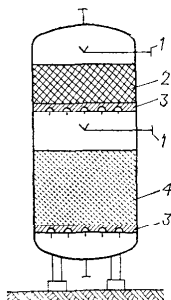


Рис. 9.2. Двухступенчатый угольный фильтр для подготовки питьевой воды:
1 — перепускное устройство; 2 — форфильтр; 3 — дренаж; 4 — активный уголь.

окисляет двухвалентное железо и марганец, присутствующие в береговом фильтрате при содержании в 1 м³ воды 0,5 г Мп и 0,1 г Fe. Вторая и третья стадии водоподготовки в Дюссельдорфе проводятся в двухступенчатых фильтрах (рис. 9.2). Верхняя часть фильтра диаметром до 5 м представляет собой слой слабоактивированного фильтрующего материала высотой около 1,15 м, который помещен на днище с дренажными колпачками (около 30 колпачков на 1 м² днища). Размер зерен такого угля с насыпной плотностью, близкой к 600 г/л, составляет 0,5—2,5 мм. В верхнем фильтрующем слое удаляется остаточный озон, а также органические вещества, вызывающие мутность. Важнейшей особенностью этой стадии является восстановление на активном угле перманганата до диоксида марганца по реакции:



В верхней части этого фильтра можно получить четырехвалентный марганец в форме гидроксида марганца и гидроксид железа. Глубина пенетрации составляет около 0,5 м. В нижней части фильтра в результате биологического действия происходит снижение содержания аммиака в воде. Затем в течение 48-часового перерыва фильтрующий слой промывается обратным потоком.

Нижний слой двойного фильтра, показанного на рис. 9.2, представляет собой слой зерненого активного угля (размер зерен 0,5—2,5 мм) высотой 2—2,5 м. Этот активный уголь служит для адсорбции органических примесей, особенно соединений хлора, хотя на третьей стадии очистки в нем могут протекать реакции биологического разложения. При снижении скорости потока с 22 до 12 м/ч можно сократить длину зоны массопередачи и повысить таким образом степень использования угля. Через каждые 50 ч этот слой промывается обратным потоком через нижнее дренажное днище в течение 15 мин со скоростью потока около 15 м/ч. Удельный расход угля в зависимости от качества сырой воды составляет около 3 г на 1 м³ рейнской воды.

На четвертой стадии дюссельдорфского процесса добавляются небольшие количества каустической соды для связывания «агрессивной» угольной кислоты.

Подготовка воды из Цюрихского озера. Появление блуждающего ракушечника (*Dreissena Polymorpha Pallas*) в Цюрихском озере в 1970 г. привело к тяжелым авариям в местах забора воды на водоочистных станциях. Наиболее эффективным способом борьбы с ракушечником оказалось хлорирование [19] с высокими исходными концентрациями хлора (от 1,0 до 1,5 мг/л), позволяющее быстро уничтожить личинки ракушечника. В таких случаях остаточная концентрация хлора составляла 0,5—1,0 мг/л. В Швейцарии допускается максимальная концентрация хлора в питьевой воде 0,05 мг/л, поэтому необ-

ходимо дехлорирование. Кроме того, в Цюрихском и Боденском озерах нередко аварии, сопровождающиеся загрязнением воды химическими веществами, иногда сильно ухудшающими качество питьевой воды, поэтому после испытаний различных процессов дехлорирования было принято решение использовать дополнительную очистку на активном угле. В большинстве случаев применялись уже действующие медленные песчаные фильтры, на которые наносится слой активного угля толщиной 5—10 см. Типичной комбинацией является слой кварцевого песка толщиной 60—80 см с размером зерен 0,5—1,0 мм и нанесенный на него слой активного зерненого угля высотой около 10 см с размером зерен 0,5—2,5 мм. При низких скорости потока (5—6 м/ч), характерных для фильтров этого типа, можно достичь хорошей степени дехлорирования. На многих станциях водоподготовки в Цюрихском и Боденском озерах этот тип фильтров применяется и в настоящее время, однако высота слоя угля увеличилась.

На станции подготовки озерной воды в Ленге [20] медленный фильтр заменен на скоростной уже несколько лет назад. Хлорированная в месте забора озерная вода вначале подвергается обработке коагулянтами, а затем механическому фильтрованию. Наконец озонированная вода пропускается через большие бетонные резервуары, содержащие слой тонкопористого активного угля высотой 1,2 м на подложке из кварцевого песка толщиной 50 см. Скорость фильтрования составляет 21 м/ч, скорость промывки в противотоке 25—50 м/ч. Исследование отработанного активного угля показывает, что кроме хлора он адсорбирует органические вещества [в количестве нескольких % (масс.)]; это указывает на возрастающее загрязнение сырой воды.

Подготовка питьевой воды на угольных фильтрах биологического действия. Мюльгеймский процесс. Первые систематические испытания по использованию фильтров с активным углем биологического действия проводились в течение нескольких лет на пилотной установке городской водопроводной станции Велдер в Бремене [21]. После предварительной механической очистки вода пропусклась через слой активного угля высотой 6 м с линейной скоростью 10 м/ч. Через 3 мес работы фильтра установился равномерный процесс разложения органических примесей, содержащихся в воде: на 1 м³ активного угля при суточном потреблении кислорода 200—350 г разлагалось около 60—100 г DOC. Сравнение качества воды до и после такой очистки показало, что слой активного угля служил не только жизненной средой для микроорганизмов, но благодаря своей адсорбционной способности мог выполнять роль буфера при случайных выбросах примесей в сырую воду.

Вещества, стойкие к биологическому разложению, загрязняют систему активный уголь — микроорганизмы, поэтому в присутствии подобных веществ эффективная работа системы и

возможна. Во многих случаях биологически стойкие вещества образуются в процессе предварительного хлорирования, например при окислении аммиака.

Эта стадия водоподготовки уже давно применяется на водопроводной станции Доне в Мюльгейме на Руре, земля Северный Рейн-Вестфалия. Однако в последние годы содержание аммиака в водах Рура возросло до 4—5 мг/л, и для его нейтрализации необходимо добавлять больше хлора; это неизбежно приводит к повышению концентраций органических соединений хлора в воде. На некоторых станциях установили [22], что низкомолекулярные органические соединения хлора слабо удерживаются даже активным углем и могут вытесняться высокомолекулярными аналогами; поэтому при высокой степени хлорирования существует опасность загрязнения питьевой воды галоформами и другими подобными соединениями.

Положительный опыт с озоном при подготовке берегового фильтрата на Нижнем Рейне [23] в 1977 г. позволил усовершенствовать технологию очистки на крупной пилотной установке мощностью более 1000 м³/ч [24]. После предварительного озонирования озонсодержащим воздухом производилась коагуляция солями алюминия и известью; затем следовало озонирование при концентрации озона 1 мг/л и времени контакта около 5 мин. После механического фильтрования через смешанный фильтр вода поступает в слой зерненого угля высотой 5 м и затем фильтруется через слой почвы толщиной 50 м. В отличие от хлорирования в процессе озонирования происходит снижение содержания растворенного органически связанного углерода и увеличение содержания неорганического углерода (CO₂). Исследования показывают, что в верхнем слое активного угля высотой 2,5 м происходит интенсивное размножение микроорганизмов, которые независимо от типа угля оказывают сильное восстанавливающее действие на органические вещества и аммиак. При этом нижняя часть слоя активного угля постоянно выполняет функцию адсорбента при резких аварийных повышениях концентраций примесей. Такая квазибиологическая регенерация исключает необходимость регулярной термической реактивации, обычной для адсорбционных фильтров в Дюссельдорфском процессе. Биологическая активация фильтрующей среды, в частности активного угля, связана с заменой хлора на озон; озонирование способствует образованию веществ, разлагаемых биологическим действием. Неизбежно накопление бактерий в стоке с фильтра (около 4000 микроорганизмов в 1 мл) можно уменьшить до некоторой степени посредством фильтрации через слой почвы.

Фильтрование через слой порошкового угля на подложке. Опыт эксплуатации водопроводной станции в Висбадене. Преимуществом порошкового активного угля является короткое время адсорбционного цикла, тогда как зерновые угли обеспечивают лучшую технологичность процесса. В новом процессе

на станции в Висбадене сочетаются оба преимущества: порошковый уголь наносится на подложку из зерненого материала [25]. Подложкой служат синтетические шарики с диаметрами в определенном интервале: 0,9—1,3 мм или 1,6—2,2 мм. На первой стадии процесса в свободном пространстве на дне закрытого резервуара (выполняющего функцию адсорбера) создается взвесь порошкового угля. За малое время при высокой скорости потока (50—70 м/ч) уголь равномерно распределяется в фильтрующем слое, а затем осаждается на синтетических шариках при скорости потока 10—20 м/ч. После такой подготовки фильтра процесс очистки ведется в направлении снизу вверх с линейной скоростью потока 5—7 м/ч.

Эффективное снижение DOC на свежем фильтре обеспечивается за время контакта несколько минут. С увеличением срока эксплуатации для снижения DOC в среднем на 50 % при обработке 75 л сырой воды на 1 г активного угля требуется уже 20 мин. Удельный расход в таком процессе выше, чем в Дюссельдорфском процессе, что по-видимому объясняется отсутствием биологических процессов. Однако короткий срок службы намывных угольных фильтров исключает возможность вытеснительных процессов. Процесс, предлагаемый в патенте DOS 2628118, еще находится на стадии испытаний и может быть усовершенствован.

9.2. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД

9.2.1. Историческая справка

Анализ исследований очистки сточных вод на активном угле, опубликованных в последние годы, дает следующую картину:

Год	1966	1968	1970	1972	1974	1976
Число публикаций	5	2	13	25	80	87

При этом может сложиться впечатление, что обработка сточных вод представляет собой новую область применения активного угля, однако уже к началу 30-х годов в практике водоочистки применялся процесс адсорбции фенола из стоков коксохимических заводов, известный под названием «Карбо-Норит-Унион» [26]. Отработанные активные угли регенерировались элюированием бензолом с последующей десорбцией растворителя водяным паром.

Однако в дальнейшем активный уголь применялся для очистки сточных вод лишь в отдельных случаях; причинами могли быть недостаточная информация и отсутствие соответствующих технологических разработок, особенно для регенерации отработанного активного угля. Только в 1963—1964 гг. в различных весьма отдаленных друг от друга точках земного шара возобновилось использование активного угля в технике

очистки сточных вод, например, в Саут-Лейк Тахо (Калифорния, США) [27], Виндхук (ЮАР) [28], а также на швейцарском предприятии AG в Доттиконе, производящем взрывчатые вещества [29]. В первых двух случаях производилась очистка городских стоков на канализационных очистных установках, а в Доттиконе — обработка промышленных стоков.

Опыт эксплуатации первых промышленных установок свидетельствовал о больших затратах на адсорбенты, поэтому регенерация адсорбентов приобрела решающую роль. Поскольку уже имелись разработки оборудования для реактивирования зерненого материала, процессы очистки сточных вод развивались в направлении использования именно этого продукта. В начале 70-х годов появились патентные описания отдельных способов реактивирования порошковых углей и соответственно возрос интерес к применению этих видов углей и интенсивной разработке соответствующих процессов реактивирования. К таким процессам относится, например, реактивирование отработанного порошкового активного угля в процессе влажного окисления (см. разделы 9.2.3 и 10.3.3). Кроме того, сообщалось о комбинации биологической очистки и адсорбционного процесса, при этом активный уголь использовался в качестве адсорбента для токсичных веществ, влияющих на процесс биологического окисления, или как среда для микроорганизмов.

Необходимость очищать различные стоки и высокие требования к степени очистки привели к появлению многочисленных технологий использования активного угля. Иногда порошковый активный уголь применяется в классическом процессе, а именно смешивается и затем осаждается, т. е. отфильтровывается. Это особенно характерно для периодической очистки определенных объемов стоков. Например, при приготовлении небольших количеств масляных эмульсий стоки, образующиеся вследствие деэмульгирования, можно очищать от детергентов и эмульгаторов, добавляя порошковый уголь. Сточные воды процесса умягчения в паровых котлах также можно очищать порошковым углем.

Обычно большинство установок по очистке сточных вод представляют собой системы из нескольких адсорберов с неподвижным слоем. При последовательном включении фильтров в системе из 3—4 аппаратов и выборе соответствующих параметров можно обеспечить в каждом случае такой режим, при котором в первом адсорбере достигается максимальная емкость, прежде чем концентрация на выходе из последнего фильтра достигнет заданного предельного значения. Гораздо реже в технике очистки сточных вод встречаются параллельно работающие адсорберы, хотя при соответствующей нагрузке фильтров можно вести процесс таким образом, чтобы адсорберы работали длительное время в условиях, близких к равно-

весным, а проскоковые концентрации не превышали предел допустимых концентраций.

В большинстве случаев адсорберы с неподвижным слоем работают с направлением потока сверху вниз, поскольку просачивание через фильтр осуществляется под действием силы тяжести; к тому же при подобном способе ведения процесса можно легко удалять взвеси обратным промыванием.

На практике весьма часто приходится перерабатывать мутные растворы; кроме того, некоторые физико-химические и биологические процессы на стадии предварительного фильтрования могут привести к образованию новых веществ, усиливающих помутнение; поэтому более технологичным представляется процесс в адсорбере «с расширяющимся слоем». Используя высокие скорости фильтрования и поток в направлении снизу вверх можно получать рыхлый угольный слой, сравнительно нечувствительный к механическому засорению. Высокая скорость потока ведет к коротким временам контакта, поэтому необходимо использовать тонкодисперсный материал.

Сообщалось [30], что в Японии применяют шариковые активные угли в кипящем слое; кроме того, известны многочисленные ранние исследования по очистке сточных вод на зерновом угле в противотоке в так называемых колоннах с тарелками «провального типа». Иногда это были «пульсирующие» адсорберы (аппараты с периодически изменяющейся скоростью потока жидкости). Целью этих разнообразных технологических процессов является максимальное использование адсорбционной способности адсорбентов перед реактивированием.

9.2.2. Сточные воды промышленных производств

В предыдущем разделе сообщалось о том, что на швейцарском предприятии AG в Доттиконе построена крупная промышленная установка для адсорбционной очистки сточных вод активным углем, так как образующиеся при нитровании ароматических соединений растворы были сильно окрашены и трудно поддавались биологическому разложению. Для ежедневной очистки 60—120 м³ стоков используется система из четырех адсорберов с угольным слоем высотой 5 м и поперечным сечением 1,3 м²; адсорберы работают в последовательном режиме с линейной скоростью потока 2—4 м/ч и временем контакта несколько часов. Активные угли, содержащие адсорбированные нитросоединения, выделяют при нагревании большие количества газа, что может привести к растрескиванию угольных гранул. Кроме того, под влиянием оксидов азота происходит более сильное выгорание угля. Активные угли, содержащие соединения азота, нельзя реактивировать при высокой температуре, поэтому на установке в Доттиконе расход угля составляет около 3 кг/м³ очищаемых стоков.

Очистка промышленных стоков с термическим реактивированием адсорбента. В последние 10 лет построен ряд установок, использующих активный уголь для очистки сточных вод и термическое реактивирование адсорбента, которое осуществляется непосредственно на установке водоочистки или в специальных реактивирующих системах на предприятиях, производящих адсорбенты. Для реактивирования больших количеств активного угля можно использовать многополочные печи или реакторы с кипящим слоем (см. раздел 10.3.2); при небольших количествах угля (менее 1 т/сут) больше подходят вращающиеся печи. Конструкции всех видов печей позволяют перерабатывать влажные угли.

Нередко для расчета рабочих параметров, соответствующих специфическим условиям эксплуатации адсорбционных систем, необходимы дополнительные экспериментальные сведения. Несмотря на различия в конструкции существуют общие для всех систем особенности, показанные на нескольких типичных примерах в табл. 9.1. Из табл. 9.1 видно, что скорости потока находятся преимущественно в пределах 1—5 м/ч, высота слоя угля составляет несколько метров; распространены системы из нескольких адсорберов с последовательным включением. В отличие от подготовки питьевой воды время контакта может достигать от одного до нескольких часов. Различный состав сточных вод не позволяет стандартизировать параметры таких систем; тем большее значение приобретают тщательные предварительные испытания, позволяющие подобрать условия для наиболее эффективной эксплуатации угольных фильтров.

Очистка промышленных стоков с химической регенерацией адсорбента. В отдельных случаях регенерация отработанных углей, используемых для очистки воды, проводится другими методами реактивирования (не термическими). Так, насыщенные фенолами угли можно обрабатывать щелочью и из элюируемых растворов снова извлекать фенолы, как в классическом процессе «Карбо-Норит» [16]. Хотя в 30-х годах на первом плане стояло извлечение фенола, процессы, приведенные в табл. 9.2, можно использовать и в целях защиты окружающей среды. Фенолы создают особенно благоприятные условия для цикла адсорбция-экстракция, поскольку, судя по равновесным изотермам, их адсорбция активным углем может достигать весьма высоких значений. Например, в процессах, представленных в табл. 9.2, емкость по фенолу составляла 15—35 % (масс.). При введении в цикл элюатов, например при использовании разбавленных стоков для получения концентрированных регенерационных растворов, можно уменьшить расход химических реактивов. Опыт по извлечению уксусной кислоты из технологических растворов показал, что адсорбция веществ такого класса создает неблагоприятные условия для химической регенерации.

ТАБЛИЦА 9.1. Очистка промышленных сточных вод и реактивирование активного угля

Установка	Характер сточных вод	Объем сточных вод, м ³ /ч	Используемые объемы активного угля, м ³	Характеристика системы адсорбторов, высота слоя	Линейная скорость потока, м/ч	Время контакта, ч	Расход угля, кг/м ³	Реактивирование
Dottikon (Швейцария)	Стоки производства взрывчатых веществ (ароматические нитро-соединения)	2,5—5,0	6,7	4 адсорбера с последовательным включением	2—4	4—8	3	Отсутствует
Gamsen (Швейцария)	Нитрофенолы, гербициды	1	3	То же	—	2—2,5	25—30	То же
Fieldsboro (США)	Стоки производства моющих средств	2,3	23	3 адсорбера с последовательным включением	1	9	38*	Термическое
Atlantic Richfield Watsons Refinery (США)	Стоки нефтеперерагонного завода	600	636	12 адсорберов, работающих параллельно, по 4 м	4	1	0,12**	То же
BF/D. C. Otto	Стоки коксохимических заводов	25	—	Адсорбер с тарелками «провального типа»	10	—	0,3**	»

* Свежий или реактивированный уголь.

** Потери при реактивировании.

ТАБЛИЦА 9.2. Очистка промышленных сточных вод и химическая регенерация активного угля

Установка	Характер сточных вод	Объем сточных вод, м ³ /ч	Объем активного угля, м ³	Характеристика системы адсорбентов с активным углем, высота слоя	Линейная скорость потока, м/ч	Время контакта, ч	Концентрация раствора NaOH для регенерации угля, %
Sherwin-Williams-Com- рапу (Чикаго) [31]	Стоки промышленных производств	5,8	13,2	2 адсорбера с последо- вательным включением, по 5,64 м	6,8	1,66	10
George Pacific (Конвей, Северная Каро- лина) [32]	Стоки промышленных производств (400— 2500 мг/л фенола)	30	37	1 адсорбер, 4,5 м	3,9	1,25	3
Dow Midland (Мичиган, США) [33]	Стоки технологических процессов (300—800 мг/л фенола)	22,7	около 100 м ³	2 адсорбера с последо- вательным включением	—	~ 4	4

9.2.3. Городские сточные воды

Возросшее за последние 20 лет загрязнение рек и других водных источников требует разработки методов глубокой очистки сточных вод, эффективность которых существенно превышает возможности обычных механо-биологических способов. В качестве перспективных способов очистки предлагаются различные физико-химические процессы, снижающие концентрации токсичных и стойких к биологическому разложению примесей, а также азот- и фосфорсодержащих соединений. Иногда говорят о третьей стадии обработки, подразумевая под этим включение таких процессов в общий цикл очистки. Ниже будут рассматриваться некоторые примеры глубокой очистки с использованием активного угля.

Обработка активным углем после биологической очистки. Первая промышленная установка, в которой механо-биологическая очистка городских сточных вод дополнялась адсорбцией на активном угле, была испытана на озере Тахо в Калифорнии. Эта установка является классическим прототипом для многочисленных проектов водоочистки, разработанных с момента ее запуска. Основная цель сооружения установки состояла в предотвращении чрезмерного загрязнения озера, входящего в зону отдыха людей. В другом районе земного шара, в Виндхукке (Южная Африка), очистка канализационных стоков активным углем производилась для увеличения запасов питьевой воды. В 1966 г. была построена промышленная установка для дополнительной очистки городских стоков в Помоне (Калифорния). В первых двух случаях очистке активным углем предшествовали коагуляция фосфатов и удаление аммиака, Помоне же стоки не подвергались предварительному фильтрованию и поэтому первый адсорбер приходилось ежедневно промывать обратным потоком.

Из сравнения этих установок, использующих активный уголь, видно, что результаты в значительной степени зависят от назначения установки и условий процессов (табл. 9.3). В принципе, при сравнительно небольшом начальном загрязнении городских сточных вод достаточно времени контакта около 30 мин; напротив, при обработке промышленных стоков необходимо время контакта составляет не менее 1 ч. При средней степени загрязнения (ХПК 30—40 мг/л) активный уголь обеспечивает почти 75 %-ную очистку; расход угля составляет 30—50 г/м³. Поэтому соответствующие способы реактивирования играют чрезвычайно важную роль в глубокой очистке канализационных стоков (см. гл. 10).

Применение активного угля без предварительной биологической очистки. Параллельно с использованием активного угля для дополнительной очистки сточных вод, следующей за биологической очисткой, предпринимались попытки ограничиться лишь одной физикохимической обработкой. Примером такой системы

ТАБЛИЦА 9.3. Дополнительная очистка городских сточных вод

Место	Количество стоков, м ³ /сут	Угольные фильтры	Время контакта, мин	Расход угля, г/м ³	Характеристика поступающей на очистку сточных вод, мг/л		Характеристика потока, выходящего из очистной установки, мг/л	
					ХПК	БПК	ХПК	БПК
Озеро Тахо	10 000	2 «расширяющихся» слоя с последовательным включением (45 т активного угля)	15—25	35—85	20—60	—	1—25	—
	20 000	6 «расширяющихся» слоев с последовательным включением	15—25	25	—	5—20	—	2—5
Вандхук	4 500	3 × 2 слоя по 1,5 м с последовательным включением (12 т активного угля)	~ 20		25	15	10	1
Пэмона	1 000	4 адсорбера с неподвижным слоем по 5 м с последовательным включением (12 т активного угля)	40	около 60	43	—	10	—

может служить пилотная установка в Вашингтоне (Федеральный округ Колумбия). Процесс обработки сточных вод на этой установке включает следующие стадии: обработка известью — фильтрование — ионный обмен — адсорбция на активном угле (табл. 9.4). Пока еще не доказано, что этот довольно продол

ТАБЛИЦА 9.4. Очистка городских сточных вод

	Стоки, поступающие на очистку	Стоки после отдельных стадий обработки			
		обработка известью	фильтрование	ионный обмен	адсорбция на активном угле
Время, ч	0	7,2	0,5	0,25	0,25
ТОС *, мг/л	101	22	20	16	6
ХПК, мг/л	306	50	44	29	13
БПК, мг/л	122		18	12	5

* ТОС—Total Organic Carbon—общее содержание органического углерода.

жительный процесс обладает значительными преимуществами по сравнению с другими процессами. Кроме того, обработка известью и удаление образующихся при этом твердых частиц требует довольно больших затрат.

Сочетание адсорбционного и биологического разложения. Поскольку практически все угольные фильтры проявляют тенденцию к заражению в процессе водоочистки, т. е. служат питательной средой для некоторых микроорганизмов, в последние годы появились многочисленные описания процессов, сочетающих физико-химический процесс адсорбции с биологическим разложением микроорганизмами. При этом микроорганизмы могут размножаться на активном угле. Так, Дюпон [35] предложил добавлять в аэротенки с активным илом порошок активного угля в количестве 0,3—0,5 г/л стоков химического производства. Уголь поглощает вещества, оказывающие вредное действие на микроорганизмы, и одновременно служит для них питательной средой. Кроме того, добавление угля повышает коагуляционную и осаждающую способность активного ила. Ниже показано влияние добавок порошкового активного угля (0,4 г/л) в аэротенки с активным илом:

	На входе	На выходе без угля	На выходе с углем
БПК, мг/л	148—156	32	6
Степень разложения по БПК, %	—	79	96
ХПК, мг/л	351	154	53
Степень разложения по ХПК, %	—	56	85

На одном из предприятий по производству текстильных волокон производительность установки с активным илом возросла на 40 % вследствие добавления порошкового угля в количестве 50—300 млн⁻¹ [36].

Перотти [37] сообщал о процессе, в котором в качестве среды для микроорганизмов применялся зерненный активный уголь. Такой активный материал, содержащий свыше 1 млн бактерий на 1 г угля, обладал большей скоростью разложения, чем «чистый» активный или «чистый» активный уголь. Ниже указана степень снижения ТОС после адсорбционной и биологической очистки сточных вод:

Время обработки, сут	2	10	16	24	38	43
Степень снижения ТОС, %						
после обработки стоков на						
стерильном активном угле	49	43	34	14	8	7
активном угле, содержа-	96	97	96	90	61	55
щем микроорганизмы						
активном иле	94	90	78	58	19	12

Из этих данных видно, что комбинация адсорбционной очистки активным углем с биологической очисткой дает синергетический эффект. Подобные наблюдения были сделаны в процессах «Зимпо» [38] и «Биокарбон» Рурского союза [39]. В процессе «Катокс» [40], использующем адсорбцию и каталитическое окисление, часто наблюдалось дополнительное биологическое разложение.

Особый случай представляет процесс «Гидро-Интеграл» [41], использующий специфический углеродный материал. Промышленные активные угли обычно содержат макропоры с размерами 1—100 нм, тогда как фильтрующий материал в процессе «Гидро-Интеграл» содержит более крупные поры. Благодаря этому значительно облегчается размножение микробов, которые имеют размеры около 500—1000 нм. Кроме того, следует заметить, что такой процесс биологического разложения включает также стадию массопереноса примесей сточных вод и продуктов их разложения. Процесс «Гидро Интеграл» обеспечивает за время контакта около 15 мин удельную скорость снижения БПК от 3,0 до 7,5 кг/(м³·сут).

Ускорение биологического разложения содержащихся в воде примесей наблюдается также и при использовании тонкопористых промышленных активных углей и объясняется, по-видимому, концентрированием экзоэнзимов (активных веществ, выделяемых бактериями в окружающую среду) на внутренней поверхности пор. Следует добавить, что плохо разлагающиеся вещества в адсорбированной форме испытывают воздействие толяризирующих сил, способствующее разрушению их молекулярной структуры.

3. ПОДГОТОВКА ВОДЫ ПЛАВАТЕЛЬНЫХ БАССЕЙНОВ

В 1964 г. в плавательных бассейнах Бад-Годесберг и Гундельфинген (на Дунае) были построены первые в ФРГ очистные установки, включающие стадию озонирования. В это время в Европе действовало свыше 1000 подобных установок, в кото-

рых после озонирования производилось разложение избыточно-го озона на углеродном фильтре (см. раздел 11.6.3). Хорошие результаты, полученные при испытаниях этих систем, позволили включить указанный процесс в рекомендации Координационного совета * «Подготовка воды плавательных бассейнов, июнь 1972». Эти рекомендации впервые строго определяли требования к качеству воды в плавательных бассейнах. Очистка воды для бассейнов может производиться по следующим схемам [42]:

А) коагуляция — фильтрование — дезинфицирующее хлорирование;

Б) коагуляция — фильтрование — озонирование — фильтрование на активном угле — дезинфицирующее хлорирование.

Иногда в системах, работающих по схеме А, фильтрование производится на намывных фильтрах «кизельгур — порошковый активный уголь», при этом адсорбционная способность активного угля позволяет значительно повысить эффективность коагуляционного процесса. Наряду со снижением содержания органических примесей в воде, измеряемых по окисляемости перманганатом калия, наблюдается заметное снижение содержания связанного хлора, вызывающего раздражение слизистой оболочки.

Вариант Б используется значительно чаще и в самом разнообразном конструктивном исполнении. Однако во всех случаях производится удаление озона на фильтрах с зерненным углем. В качестве фильтрующего материала можно также использовать углеродсодержащие материалы, не обладающие высокой адсорбционной способностью, но вызывающие разложение озона на своей поверхности. Иногда активные угли применяются в комбинации с инертными материалами для замедления процесса разложения озона и увеличения продолжительности окисляющего действия.

Все фильтры из активного угля требуют регулярного промывания из-за образования хлопьев в бассейновой воде под действием озона. При этом в большинстве случаев достаточно взрыхления слоя с 20—30 %-ным его расширением. Размер зерен составляет обычно 1—3 мм. Иногда используются малогабаритные фильтры с более тонким зернением частиц угля, обеспечивающие эффективное разложение озона; концентрация озона на входе в чашу бассейна не должна превышать 0,01 мг/л.

Описан интересный вариант пилотной установки, эффективно работающей по схеме Б, но без озонирования [43]. Залогом успешной работы установки являются полная коагуляция и крупногабаритный фильтр с активным углем.

* В Координационный совет входят представители Немецкого общества бассейнового хозяйства, Немецкого союза пловцов и Немецкого спортивного союза.

После коагуляции можно также использовать смешанные фильтры, в которых применяется активный уголь, обладающий низкой плотностью, в сочетании с другими фильтрующими средами.

9.4. ОЧИСТКА КОНДЕНСАТА ОТ МАСЛА

В паровых машинах конденсат неизбежно загрязняется следами сливного масла. Поэтому для повторного использования конденсата в качестве питательной воды котлов необходима тщательная очистка от масла. Высокое содержание масла от 5 г/м^3 и более можно снизить почти до 1 г/м^3 с помощью механического маслоотделителя, отстойника соответствующих габаритов или фильтра для предварительной очистки.

Последующая тонкая очистка от масла производится на фильтрах с активным углем. Остаточное содержание масла после такой очистки зависит от температуры конденсата и времени удерживания его в угольном фильтре, а также от степени отработки слоя. Поскольку при комнатной температуре масло имеет высокую вязкость, значительные емкости насыщения могут быть достигнуты только при высоких температурах; оптимальная температура составляет около 130°C (в напорных резервуарах) и не должна опускаться ниже 80°C .

В большинстве случаев фильтры рассчитываются на время контакта 30 мин; остаточная концентрация масла менее 1 млн^{-1} может быть получена за 40 мин на угольном фильтре с высотой слоя угля $1,5\text{—}2 \text{ м}$ при линейной скорости потока $3\text{—}4 \text{ м/ч}$. Обычно на установках с двумя адсорберами, содержащими угольные слои высотой по $1,5 \text{ м}$ каждый, можно снизить концентрацию масла до нескольких единиц млн^{-1} . В таких конструкциях линейные скорости потока достигают 10 м/ч , не вызывая каких-либо нарушений режима эксплуатации. Для увеличения срока службы фильтров каждые $1\text{—}2$ недели их следует промывать горячей водой (около 80°C) в противотоке в течение $15\text{—}30$ мин со скоростью 30 м/ч . На многих установках масло, скапливающееся в лобовом слое, удаляют (снимают «сливки») за 20 с при скорости потока $0,5 \text{ м/ч}$; таким образом увеличивается срок службы фильтра. Этой же цели может служить ежедневная остановка фильтра примерно на 10 мин и слив всплывающего масла при помощи сифона. В зависимости от размеров и производительности фильтра для очистки конденсата от масла срок службы составляет $9\text{—}15$ мес и больше.

Проблемы, подобные очистке конденсата от масла, могут возникнуть на перегонных заводах при использовании возвратного горячего конденсата в качестве питательной воды. В таких случаях появляется опасность загрязнения конденсата через неплотности в теплообменниках.

9.5. РАЗЛИЧНЫЕ ВОДООЧИСТНЫЕ ФИЛЬТРЫ

Эксплуатация многих аквариумов требует циркуляции воды и ее подготовки. При этом, кроме веществ, вызывающих помутнение, необходима очистка от соединений, содержащих азот. Такие соединения входят в состав остатков пищи и экскрементов морских животных. Поскольку речь идет в основном о плохо сорбирующихся соединениях, содержащих аммоний-нитрат-ионы, можно использовать угольные фильтры, обеспечивающие интенсивное размножение микроорганизмов и соответственно достаточное денитрирование. Обычно для водоподготовки используются зерновые, а иногда и формованные активные угли. Так как для многих видов рыб необходима мягкая вода, обычно используются активные угли, обработанные кислотой для снижения содержания щелочи.

В производстве напитков (например, безалкогольных) требуются большие объемы тщательно очищенной воды. Во многих случаях очистка воды включает дезинфекцию хлором, который спустя некоторое время необходимо удалять на угольном фильтре. Известно, что следы хлора придают воде неприятный привкус, поэтому активные угли должны обладать очень высокой адсорбционной способностью по отношению к хлору. Кроме того, активный уголь должен прочно удерживать следы марганца, так как ионы Mn^{2+} значительно ухудшают вкусовые качества напитков.

Активный уголь используется в малогабаритных фильтрах для дополнительной очистки воды, например, на самолетах, кораблях и т. п. Для предотвращения заражения таких фильтров периодического действия активный уголь обычно пропитывают составами, содержащими серебро.

10. РЕАКТИВИРОВАНИЕ

10.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Широкое использование активного угля основано на его способности к регенерации: после насыщения угля адсорбированные продукты удаляются и уголь используется повторно. Простым примером служит рекуперация растворителей, основанная на десорбции в результате снижения давления или повышения температуры. В определенных случаях применяются экстракционные процессы (десорбция в жидкой фазе). Разумеется, различные процессы десорбции можно комбинировать.

Часто в процессе адсорбции или десорбции происходят химические превращения и образуются вещества с низкой летучестью, которые невозможно удалить с поверхности обычными регенерационными процессами; в таком случае эффективность активного угля снижается. Обычно подобные отложения разлагаются в условиях активирования. В этом случае говорят о реактивировании.

Особое значение реактивирование приобретает в связи с проблемой защиты окружающей среды, так как подлежащие очистке вода и воздух часто содержат вещества, которые при адсорбции прочно удерживаются на активном угле и десорбируются плохо или совсем не десорбируются. В настоящее время изучается возможность реактивирования не только зерновых, но и порошковых углей; для этого разрабатываются специальные процессы и конструкции аппаратов.

Часто между регенерацией и реактивированием нет четких границ. Пример такого крайнего случая будет рассмотрен в разделах 10.3 и 10.4.1.

Полная десорбция вещества с поверхности активного угля происходит с большим трудом. Причину следует искать в том, что теплота адсорбции и соответственно теплота десорбции будет наибольшей при малой степени насыщения. Другими словами, степень десорбции возрастает с температурой. Поскольку нагревание слоя адсорбента до высоких температур на практике обычно нежелательно, в активном угле всегда остается некоторое количество адсорбата, в последующих циклах снижающее адсорбционную емкость угля. Кроме обычной обратной адсорбции, обусловленной удерживающей способностью угля, имеет место и необратимая адсорбция, связанная с накоплением в порах низколетучих продуктов полимеризации и поликонденсации адсорбата. Такие продукты невозможно удалить даже нагреванием до 900 °С. Хорошие результаты обычно достигаются обработкой угля в условиях реактивирования, например, водяным паром при 700—900 °С. Во всех случаях важно подбирать условия реактивирования в соответствии с реакционной способностью активного угля, чтобы избежать чрезмерного разрушения углеродной структуры.

Условия реактивирования зависят как от предыстории активного угля, так и от вида удаляемого остаточного вещества. Например, угли, активированные водяным паром при 800—1000 °С, обладают меньшей реакционной способностью по сравнению с углеродсодержащими необратимо адсорбированными веществами и в соответствующих условиях реактивирования водяным паром последние будут разлагаться в первую очередь. При этом низколетучие продукты вначале обугливаются, а затем углерод удаляется в виде газа в соответствии с уравнениями:



Возможно даже некоторое повышение активности углей по сравнению с первоначальной. Это объясняется развитием в угле дополнительной пористости или активацией углеродсодержащих примесей. Однако присутствие больших количеств кислорода при реактивировании активного угля, в отличие от неорганических адсорбентов, например оксида алюминия, весьма

нежелательно, поскольку возникает опасность частичной газификации угля.

При одинаковом исходном сырье или одинаковых способах получения способность активных углей к реактивированию пропорциональна площади внутренней поверхности по БЭТ. Опыт также показывает, что широкопористые активные угли отличаются большей скоростью реактивирования, чем тонкопористые угли.

10.2. УСЛОВИЯ РЕАКТИВИРОВАНИЯ.

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ И ИЗМЕРЕНИЙ

Оптимальные условия реактивирования, гарантирующие возможно меньшую потерю продукта, определяются в каждом отдельном случае опытным путем. При этом важную роль играют три переменные: температура печи, время выдержки в реаквационном режиме и степень насыщения угля. Два первых параметра легко контролируются и регулируются. Следует, однако, заметить, что установление необходимой температуры реактивирования в больших печах — процесс длительный, часто требующий нескольких часов.

В процессах реактивирования активные угли, полученные из каменного угля, требуют большей энергии активации по сравнению с активными углями из скорлупы кокосового ореха или древесины. Это различие влияет на степень выгорания активных углей разной природы в зависимости от температуры реактивирования. На рис. 10.1 [1] представлены кривые потери массы предварительно отмытых водой и высушенных активных углей из различных исходных материалов после 15-минутного реактивирования в кипящем слое [содержание водяного пара в реактивирующем газе 40 % (об.), температура 700—900 °C]. Активный уголь из каменноугольного сырья отличается наименьшим выгоранием, продукт из бурого угля имеет такую же степень выгорания только до 800 °C, а при дальнейшем повышении температуры степень выгорания у него возрастает. У древесного угля эта величина с самого начала выше. Дополнительно

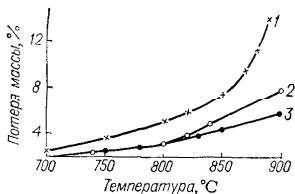


Рис. 10.1. Зависимость потери массы активного угля из различного исходного сырья при выгорании от температуры реактивирования:

1 — древесный уголь; 2 — бурый уголь; 3 — каменный уголь.

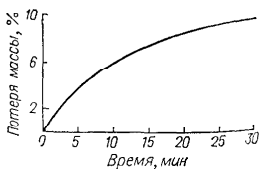


Рис. 10.2. Потеря массы в процессе выгорания древесного угля при 840 °C в кипящем слое.

ное определение иодного числа в соответствии с DIN 53582, характеризующего площадь внутренней поверхности (активности) углей, показало также определенное увеличение степени выгорания у бурых и древесных углей, причем у продукта на основе древесины она опять оказалась наибольшей

Основа активного угля	Каменный уголь	Бурый уголь	Древесный уголь
Иодное число			
исходное значение	1150	1170	1020
после прокаливания угля			
при 700 °С	1080	1270	1150
при 800 °С	1090	1290	1160
при 900 °С	1170	1330	1270
Увеличение иодного числа, %	1,7	13,6	24,5

Определение потери массы при выгорании неотреботанных активных углей в зависимости от продолжительности прокаливания (при высокой температуре) показывает, что начальная скорость выгорания больше, чем в конце прокаливания. Рис. 10.2. показывает эту зависимость на примере древесного активного угля; три различных образца нагревались в течение 10, 15 и 30 мин в кипящем слое до 840 °С; содержание водяного пара в реактивирующем газе составило 40 % (об.) [2].

При насыщении адсорбтом и последующем реактивировании активного угля для достижения его активности, близкой к исходной, необходимы температуры 750—850 °С, часто достаточно 800 °С. При таких температурах обычно не приходится опасаться существенного ухудшения механических свойств угля, например, изменения размеров и прочности зерен.

Активные угли следует оценивать не только по способности к выгоранию, но и по адсорбционной способности после реактивирования, так как адсорбционная емкость реактивированного угля с большим выгоранием при реактивировании часто превышает адсорбционную емкость угля, реактивированного с меньшим выгоранием. Удобным параметром, характеризующим общую реактивационную способность угля, является выход угля после реактивирования (в %), умноженный на его активность, выраженную в процентах к исходной активности и иногда превышающую 100 %.

В качестве стандартных веществ для оценки активности углей после реактивирования, особенно водоочистных активных углей, предлагались: меласса, фенол, додецилбензолсульфонат, феназон (хлоразон), таннин. Обычно при испытании зеренных и гранулированных углей точное количество раствора стандартного вещества с известной концентрацией пропускают через слой определенной высоты предварительно подготовленной навески угля и в полученном фильтрате оценивают остаточную концентрацию. При испытании порошковых углей точно взвешенное количество угля добавляют к стандартному раствору и

остаточную концентрацию определяют через заданное время контакта.

При сложных условиях эксплуатации испытания угля целесообразно проводить после его отработки и реактивирования в условиях, наиболее близких к реальным. Во многих случаях, например при очистке промышленных сточных вод, адсорбционную емкость и скорость адсорбции рекомендуется определять не на свежих, а на реактивированных углях. На полезность такого подхода указывает изменение катионообменной способности водоочистных углей после их реактивирования. Адсорбционные свойства этих углей по отношению к полярным органическим соединениям в большинстве случаев также улучшаются. Это можно объяснить повышением кислотности и полярности поверхности отработанных активных углей вследствие адсорбции растворенного кислорода [3].

Выбор методов испытаний зависит от целей применения угля. Например, при очистке сточных вод необходимо определять: общее содержание органического углерода, общее содержание азота, общее потребление кислорода, химическое потребление кислорода, биологическое потребление кислорода, поглощение УФ-излучения при 220 и 278 нм. В некоторых случаях, например при регенерации активного угля, насыщенного фенолом или жидкими отходами коксохимического производства [4], увеличение остаточного содержания адсорбированного вещества требует более жестких условий реактивирования.

При использовании водяного пара с небольшим содержанием кислорода выгорание адсорбированных органических веществ протекает быстрее, чем в случае реактивирования чистым водяным паром, так как пар повышает эффективность кислорода при разложении удаляемых веществ. Кроме того, пар участвует в восстановлении активности тонких пор. Чистый кислород в качестве окисляющего газа реактивирования (при строгом соблюдении определенных условий) позволяет за сравнительно короткое время получить крупные поры. Выход угля в этом случае меньше, чем при использовании чистого пара или пара с кислородом.

Если при реактивировании наблюдается снижение удельной поверхности, то оно происходит главным образом за счет микропор, поскольку зола, которая накапливается на активном угле в рабочем цикле (кальций, магний, железо и т. д.), блокирует преимущественно тонкие поры. Эта доля неорганических примесей при реактивировании не выгорает, и активность микропор не восстанавливается. Дальнейшее реактивирование может привести к расширению узких пор.

В общем, угли с преимущественно широкими порами реактивируются легче тонкопористых углей при прочих равных условиях и равных степенях насыщения. Большинство неорганических примесей оказывает каталитическое действие в

реактивирование, поэтому иногда даже при высоких остаточных емкостях возможно более мягкое реактивирование, чем следует из степени насыщения.

10.3. ТЕРМИЧЕСКОЕ РЕАКТИВИРОВАНИЕ

10.3.1. Общие сведения

Еще недавно реактивированию подвергались только зерновые или формованные активные угли, поскольку они значительно дороже обычных порошковых углей, используемых преимущественно для осветления растворов. Отработанные зерновые или формованные угли возвращались производителям и обрабатывались в печах, которые используются для получения активного угля, например во вращающихся печах с прямым обогревом.

В результате возросшего использования активного угля для очистки питьевой воды, а также канализационных и промышленных стоков реактивирование приобрело большое значение, так как для этих целей требуются большие количества активного угля. С повышением стоимости процессов появился интерес к реактивированию и порошкового угля. Эта тенденция привела к разработке процессов и оборудования для реактивирования, которые описаны в многочисленных патентах; важнейшие из них рассматриваются ниже.

Вид процесса реактивирования зависит от специфических условий эксплуатации и типа угля (порошковый или гранулированный). Кроме печей реактивирования необходимы системы для выгрузки угля из адсорбера, хранения, иногда осушки, транспортировки к реактивирующему устройству и, наконец, обратно к адсорберу. Выгрузку угля из адсорбера и транспортировку его к адсорберу можно производить периодически или непрерывно.

Транспортировка угля осуществляется в основном гидравлическим способом; при этом перед загрузкой в печь для реактивирования предусмотрена система обезвоживания, а после выгрузки из печи — охлаждение. Для быстрого контроля процесса реактивирования на месте используется определение плотности угля при встряхивании.

10.3.2. Печи реактивирования

Вращающиеся печи. На некоторых предприятиях, производящих активный уголь, используются вращающиеся печи с внутренним обогревом, в которых можно вести реактивирование. Если объем активного угля не слишком велик, значительно проще отправлять уголь на реактивирование к изготовителям. При необходимости переработки больших объемов удобнее установить печи для реактивирования прямо на месте использования угля и тем самым исключить затраты по его перевозке. Для этой цели предлагаются вращающиеся печи с

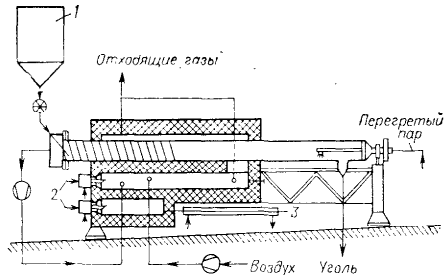


Рис. 10.3. Вращающаяся печь для реактивирования угля:

1 — бункер для отработанного угля; 2 — форсунка для жидкого топлива; 3 — водяное охлаждение.

внешним обогревом, преимущество которых состоит в возможности легко создавать необходимую газовую атмосферу в зоне реактивирования.

Конструкция такой вращающейся печи, используемой для реактивирования зернового угля, показана на рис. 10.3 [5]. Уголь непрерывно пропускается через печь, потери на истирание относительно невелики. Продолжительность реакции значительно меньше, чем при приготовлении активного угля из сырого материала. Она может составлять, например, 10—20 % от времени активирования углей.

Наряду с водоочистными углями во вращающихся печах можно реактивировать и угли, используемые для очистки газов, например, отходящих газов крупных лакировальных линий. Благодаря лучшей управляемости печи с внешним обогревом обладают значительными преимуществами и в этом случае.

Описана также двухступенчатая вращающаяся печь, в которой первая ступень, предназначенная для осушки, обогревается пламенем внутренних горелок, тогда как вторая (реакционная) ступень, требующая поддержания строго температурного режима, снабжена рубашкой внешнего обогрева.

Этажные многополочные печи. Печи этого вида состоят из вертикального цилиндрического корпуса: внутренний его объем разделен горизонтальными палками, снабженными поочередно по середине и по краям отверстиями, через которые уголь спускается на ниже расположенные полки. На центральной оси, охлаждаемой в направлении снизу вверх, укреплены гребки с лопатками, которые последовательно передвигают продукт изнутри наружу и наоборот. Схема печи показана на рис. 10.4 [6].

Специально сконструированные для реактивирования многополочные печи имеют три зоны. Уголь, выгружаемый из адсорберов, при необходимости обезвоживается в осушающих шнеках и подается в верхнюю сушильную зону печи. В этой зоне вода, содержащаяся на поверхности частиц и в порах, удаляется противотоком отходящего газа при температуре около

100 °С. В средней зоне разложения в свободной от кислорода атмосфере температура угля поднимается примерно до 400 °С. В этих условиях отгоняются летучие компоненты, а органические примеси, содержащиеся в порах угля, подвергаются пиролизу. В нижней зоне происходит реактивирование смесью водяного пара и диоксида углерода при 870—980 °С. Нагревание можно осуществлять с использованием газа или мазута.

Печи обычно снабжены рядом предохранительных устройств, например, при каждой горелке должен быть ультрафиолетовый детектор, позволяющий сразу обнаружить возможное затухание пламени и отключить печь. В случае слишком высокого или слишком низкого давления газа также предусматривается отключение печи.

Схема циркуляции продукта от адсорбера к печи и обратно показана на рис. 10.5 [6]. Для удаления пыли, летучих, токсичных или сильно пахнущих веществ из отходящих газов реактивирования целесообразно использовать водные скрубберы или дожигательные камеры. Такие системы позволяют часть очищенного газа, содержащего водяной пар, направить в горелки или топочные камеры печи и таким образом сделать процесс более экономичным. Мощность современных многополочных печей, предназначенных для реактивирования гранулированного активного угля, составляет около 0,5—70 т/сут.

Более дешевый порошковый активный уголь также можно регенерировать в модифицированных этажных печах. Сушку такого угля целесообразно производить в фильтр-прессе.

В период с 1970 г. по 1977 г. в США была построена этажная печь с 22 полками для реактивирования активных углей на водоочистных и канализационноочистных станциях [7]. На самой большой в США станции очистки сточных вод химического производства, построенной в 1977 г. в Баунд-Бруке (Нью-Джерси) фирмой Суанамид, очищается около 76 000 м³ стоков в сутки. Очистка производится в 10 адсорберах с угольным слоем диа-

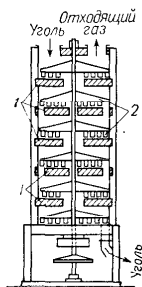
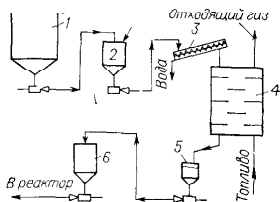


Рис. 10.4. Этажная многополочная печь:
1 — полки; 2 — скребковый сбрасыватель.

Рис. 10.5. Система реактивирования гранулированного угля:

1 — адсорбер; 2 — сборник для отработанного угля; 3 — осушительный шнек; 4 — этажная многополочная печь; 5 — сборник-гаситель; 6 — сборник реактивированного продукта.



метром 5 м и высотой 14,5 м; активный уголь реактивируется в многополочной печи диаметром почти 8 м [8].

Печи с псевдооживленным слоем. Реактивирование в псевдооживленном или кипящем слое сокращает время процесса (по сравнению с выше описанными способами) и позволяет обрабатывать гранулированные и порошковые активные угли. Принцип периодического реактивирования в кипящем слое давно известен. В патентной литературе [9, 10] также описан процесс и аппарат для непрерывного реактивирования обработанного активного угля, в котором на первой ступени в кипящем слое удаляются летучие примеси, а затем во втором реакторе производится строго контролируемая обработка угля окисляющими газами при 650—870 °С. При этом содержание кислорода должно составлять 5—10 % (мол.) от общего количества газа. Кроме кислорода реактивирующий газ может содержать также водяной пар.

В последние годы появились новые патенты, посвященные дальнейшему усовершенствованию технологии этого процесса, а также реактивированию порошкового угля. Так, предлагалось подавать под решетку не весь реактивирующий газ и, по меньшей мере, часть кислорода направлять над решеткой в кипящий слой, нагретый до 700—950 °С. Таким образом можно избежать слишком высоких температур в зоне решетки, которая может быстро зашлаковываться оседающей и оплавливающейся золой или сопутствующими технологическими примесями (например, песком из засыпного опорного слоя адсорбера). Чтобы активные угли можно было сушить, нагревать и затем реактивировать в различных зонах, сконструированы реакторы кипящего слоя с устройствами, снабженными запорными отверстиями. Для облегчения очистки полок от шлака перепускные устройства могут отодвигаться в сторону.

При слишком длительном пребывании в реакторе возможно сильное выгорание частиц угля, при кратковременном — недостаточно полное реактивирование. Поэтому время пребывания всех частиц в зоне реакции должно быть по возможности одинаковым. Кроме того, средняя температура каждой частицы должна соответствовать средней температуре слоя, а температура над и под слоем должна быть одинаково высокой. Эти условия лучше всего выполняются при высоте слоя в реакторе не более 10 см, а в оптимальном случае, 3—7 см [11].

Реактор представляет собой плоский желоб с горизонтальным сетчатым дном; на одном конце реактора находится загрузочное устройство, а на другом — перепускное устройство с регулируемой высотой (максимальная высота 12 см). В реакторе кипящего слоя с несколькими, расположенными друг над другом решетками активный уголь непрерывным потоком проходит сверху вниз, а рабочие и реактивирующие газы подаются в противотоке. Однако требования к температурному режиму и времени выдерживания частиц в многоступенчатом реакторе

рис. 10.6. Схема установки с реактором кипящего слоя для реактивирования угля:

1 — приемный бункер; 2 — загрузочная воронка; 3 — осушающий шнек; 4 — реактор; 5 — гаситель; 6 — мультициклон; 7 — печь для термического дожигания

кипящего слоя более строгие, чем в реакторе с одной реактационной зоной. Кроме того, активный уголь, подаваемый в верхнюю зону

реактора кипящего слоя, из-за значительной степени насыщения и нередко высокого влагосодержания имеет большую плотность по сравнению с реактивированным углем. Поэтому для вышерасположенного кипящего слоя необходим больший расход рабочего газа. Это требование обеспечивается подачей воздуха под верхнюю полку, при этом выходящие из нижерасположенного кипящего слоя газо- или парообразные продукты разложения сгорают с выделением теплоты. Особое преимущество реактора с несколькими расположенными друг над другом слоями состоит в том, что инородные частицы (песок, зола, соли или оксиды) осаждаются на верхней полке, где они не спекаются из-за низкой температуры. Поэтому их можно удалить через боковые отверстия в стенке реактора.

На рис. 10.6 показана схема многоступенчатой установки для реактивирования активного угля в кипящем слое, работающей на станции по водоподготовке в Дюссельдорфе [12]. Из бункера-сборника отработанный активный уголь поступает в промежуточную емкость и затем через осушающий шнек в реактор. После реактивирования в кипящем слое реактивированный продукт попадает в охладитель и далее в накопительный бункер. Отходящие газы освобождаются от крупных частиц пыли в мультициклоне и подвергаются дополнительной очистке термическим дожиганием. Внешний вид реактора показан на рис. 10.7 [13].

Система управления реактором гарантирует строгий температурный режим независимо от влажности и степени отработки угля. Для этой цели реакционный газ одной из горелок поддерживается при постоянной температуре, например 1000°C , посредством распыления воды, а постоянная температура в кипящем слое, например около 800°C , обеспечивается регулируемой подачей угля на реактивирование.

Существенным недостатком многоступенчатого реактора кипящего слоя является относительно большой реакционный объем. Поэтому в горизонтальных реакторах большой длины для ограничения реакционного объема используются опускаемые сверху погружные затворы. Таким способом, регулируя поток продукта от входа в реактор до выхода из него, можно обеспечить равномерное выдерживание угля в реакторе. Глубина

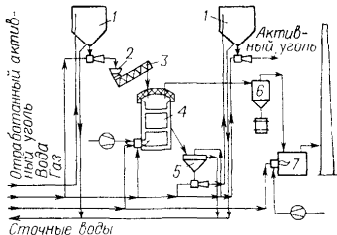




Рис. 10.7. Реактор кипящего слоя.

погружения затворов составляет 40—80 % полной высоты; она увеличивается в направлении к выходу из реактора.

При всех преимуществах процесса с псевдооживленным слоем недостатком его, обусловленным самим характером процесса, является неизбежное истирание гранулированного угля.

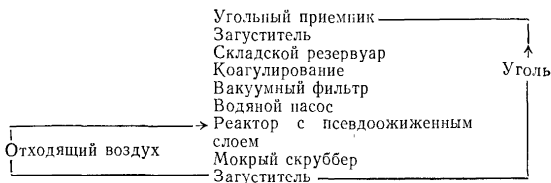
10.3.3. Реактивирование порошкового угля

Порошковый активный уголь обладает всеми технологическими преимуществами небиологической системы для обработки сточных вод. Кроме того, активный порошковый уголь значительно дешевле гранулированного. При всех этих важных достоинствах в большинстве процессов очистки сточных вод отработанный порошковый уголь необходимо реактивировать из соображений экономии. Основные стадии осушки, пиролиза реактивирования для гранулированного и порошкового угля одинаковы. Однако при обработке порошкового угля поддержание термического равновесия и точное соблюдение условий, необходимых для псевдооживления, могут представлять известные трудности. Поэтому попытки использовать процесс реактивирования порошкового угля в псевдооживленном слое привели к необходимости разработки соответствующих способов флюидизации тонкого порошка.

В аппаратах для реактивирования порошкового угля часто используется слой песка или другого инертного материала для поддержания постоянной температуры. Это позволяет также контролировать время пребывания частиц угля в псевдоожив-

женном слое и обеспечивает более эффективный теплообмен [14]. Эксперименты с пульсирующим псевдоожиженным слоем оказались малоуспешными.

Для газовой атмосферы, содержащей азот, кислород, диоксид углерода и водяной пар, оптимальная температура слоя находится в пределах 540—820 °С. Чтобы избежать больших потерь порошкового угля при реактивировании, необходим эффективный метод отделения отходящего газа. Для этого используется, например, мокрый скруббер. Обратная подача отходящего газа в реактор снижает содержание кислорода в рабочем газе и улучшает выход продукта. Работа соответствующей установки реактивирования может быть представлена в виде следующей схемы:



Стоимость обработки сточных вод активным порошковым углем в значительной степени зависит от потерь при реактивировании. По разным оценкам в эффективном процессе обработки сточных вод порошковым углем эти потери не должны превышать 15 %. Нормальными считаются потери до 10 %.

10.3.4. Прочие процессы термического реактивирования

В процессе AST [15] отработанный порошковый уголь смешивается с водой, распыляется в разбрызгивающем устройстве и подается в верхнюю зону трехступенчатой реакционной камеры. Здесь он нагревается до 650 °С, вода при этом испаряется, а угольные частицы осушаются. Во второй зоне производится пиролиз при температуре около 1040 °С, в третьей зоне реактивирование завершается. Время пребывания в этой зоне составляет в оптимальном случае около 1 с. В качестве источника теплоты можно использовать нефть, газ или электроэнергию.

В исследованиях процесса AST на пилотной установке удалось установить, что для реактивирования отработанных углей с высоким содержанием солей требуется более низкая температура по сравнению с углями с низким содержанием солей. Так, для углей, содержащих 50—70 % (масс.) солей натрия, необходимая температура реактивирования составляла 750—800 °С, тогда как для углей с низким содержанием солей около 900 °С. Отсюда можно заключить, что не всегда снижение содержания золы в углях, подвергающихся реактивированию,

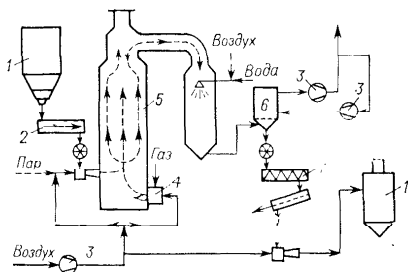


Рис. 10.8. Установка для реактивирования порошкового угля:
1 — приемные бункеры; 2 — дозирующее устройство; 3 — вакуум-духобудки; 4 — горелка; 5 — реактор; 6 — фильтр, 7 — охлаждающий шнек.

дает благоприятный эффект. Увеличение содержания золы после многочисленных циклов активирования требует более внимательного изучения.

Процесс AST имеет следующие преимущества: время пребывания частиц угля в реакторе составляет лишь несколько секунд (вместо нескольких минут в процессе с псевдоожиженным слоем); при обработке порошкового угля из установок по очистке канализационных стоков получается продукт, активность которого выше активности свежего угля; выход реактивируемого угля может иногда превышать 100 % (например, когда имеет место одновременное активирование адсорбированных на угле взвесей сточных вод).

В некоторых более поздних патентах описаны процессы обработки активного угля, в соответствии с которыми тонкоизмельченный уголь подается в карбонизационную камеру и реактивируется в ней в течение короткого времени при высокой температуре. Так, в одной из подобных установок [16] уголь с содержанием влаги менее 75 % подается в загрузочную зону, где смешивается с окисляющим газом. Далее, проходя через устройство типа трубы Вентури, уголь смешивается с отходящими газами и подается снизу в вертикальный цилиндрический реактор. В нижней зоне реактора создается избыток кислорода или водяного пара. Горелка здесь обеспечивает температуру 950—1000 °С. Время пребывания угля в реакционной зоне составляет 1—5 с. Реактивированный уголь выводится через горизонтальную трубу в верхней части реактора и охлаждается водой до 230 °С в вакуумном выпарном аппарате. Схема процесса показана на рис. 10.8 [17]. В реакторе подобной конструкции, действующем в Ковингтоне (США), с номинальной производительностью 10 т/сут в любой момент в реакционной зоне находится менее 0,5 кг угля. Этот процесс выгодно отличается низкими капитальными и эксплуатационными затратами, которые составляют 11—13 центов на 1 кг угля.

Известна также модифицированная шахтная печь для реактивирования угля, в которой для предварительной осушки отработанного активного угля используется теплота отходящих газов. Сама камера реактивирования находится в печи, нагретой

ваемой горелкой, и состоит из вертикальных внутреннего и наружного цилиндров, в стенках которых имеется большое число отверстий. Над отверстиями расположены наклоненные вниз пластинки. Активный уголь падает сверху вниз в пространстве между цилиндрами под действием силы тяжести, в это время через отверстия внутреннего цилиндра подается пар, а через стенку наружного цилиндра поступает теплота от печи. Вещества, десорбирующиеся из активного угля, выводятся с перегретым паром через отверстия в наружном цилиндре в печь и там сжигаются. Реактивированный уголь выводится через решетку на дне реактора [18].

Порошковые активные угли, используемые для обработки сточных вод, можно реактивировать вместе с сапропелем, образующимся в процессах очистки вод активным илом; при этом происходит избирательное окисление шлама и адсорбированных на угле органических соединений. В этом процессе шлам, содержащий отработанный уголь, превращается в сушилке в порошок, который с помощью небольшого количества сжатого воздуха вдувается через форсунку в печь для реактивирования. В печи имеется вспомогательная горелка, создающая скоростной факел, который быстро перемещивает порошок. Лучшие результаты получены при температуре печи 850—950 °С, остаточной концентрации кислорода менее 2 % и времени пребывания угля в реакционной зоне 0,3—5 с. Выход угля составляет 90—100 %, его адсорбционная емкость восстанавливается до 85—103 %-ной, таким образом общая реаквационная способность составляет 85—93 % [19]. Содержание золы в реактивированном угле можно снизить обработкой водным раствором соляной кислоты.

В особых случаях термическое реактивирование отработанного угля производится с помощью электрического тока (используется электрическая проводимость угля). Известны периодические процессы с двумя вертикальными электродами и непрерывный процесс, в котором отработанный уголь подается в вертикальную колонну; в верхней и нижней частях колонны располагаются горизонтальные пластинки — электроды. Активный уголь, размещенный между электродами, нагревается пропускаемым через него током. При термическом реактивировании электрическим током речь идет не о реактивировании в соответствии с его определением, данным в начале главы, а о регенерации, поскольку в этом процессе обычно имеет место десорбция растворителя (например, четыреххлористого углерода).

Наряду с очисткой сточных вод большое значение для защиты окружающей среды имеет очистка отходящих газов, особенно удаление диоксида серы из дымовых газов активным углем или активным коксом. В настоящее время это направление усиленно разрабатывается; с ним связано и развитие специальных процессов реактивирования угля, насыщенного диоксидом

серы [20]. Прежде всего ставится цель улучшить тепловой баланс процесса, уменьшить разбавление десорбируемого газа другими отходящими газами, а также удалить побочные примеси из получаемого диоксида серы. Первую задачу можно решить, направляя часть потока десорбируемого газа из регенератора в газоподогреватель и возвращая его обратно — в регенератор. Тепловой баланс улучшается, если часть потока выходящего из реактора десорбированного газа ввести снизу обратно в зону нагрева и только после этого вывести. Наконец, он пропускается через наружный газонагреватель и вновь подается в регенератор. При подогреве газа одновременно производится охлаждение регенерированного угля.

Разбавление десорбируемого газа уменьшается, если уголь пропускать около стенок реактора, нагреваемых извне. Однако в этом случае возникает проблема теплообмена, поскольку активный уголь является плохим проводником теплоты. Для устранения этих трудностей гранулированный активный уголь, поступающий в верхнюю зону реактора, сразу же разделяется на отдельные потоки, которые нагреваются горячими стенками; кроме того, часть десорбируемого газа, как уже отмечалось, используется для предварительного подогрева угля, поступающего на реактивирование, что также способствует улучшению теплообмена. Охлаждение реактивированного угля можно осуществить рециркуляцией газового потока в теплообменниках.

Для очистки десорбированного диоксида серы от триоксида серы и пыли поток десорбирующегося газа перед дальнейшей обработкой пропускается через слой отработанного активного угля в отдельной емкости, снабженной специальными направляющими насадками. В цилиндрических емкостях они имеют форму конуса. Активный уголь просыпается сверху через эти насадки, направленные остриями вверх, и попадает в пустое пространство между ними. Под конусообразные насадки подводятся входные патрубки линии десорбирующегося газа.

10.4. НЕТЕРМИЧЕСКОЕ РЕАКТИВИРОВАНИЕ

При термическом реактивировании активного угля приходится мириться с необходимостью выгружать уголь из адсорбционной колонны, направлять в печь и снова возвращать в адсорбер. Эти процессы связаны с определенными потерями угля, которые могут составлять около 5 %. Кроме того, адсорбированное вещество неизбежно разрушается, если говорить о продукте, который еще можно реализовать. К простым способам нетермической регенерации, позволяющей избежать потерь при транспортировке угля, относятся обработка специальными растворителями (экстракция) и десорбция химическими реагентами.

10.4.1. Экстракция (десорбция в жидкой фазе)

При экстракции адсорбированные вещества удаляются из угля органическим растворителем. Этому процессу способствует повышение температуры. Десорбированный продукт можно выделить посредством перегонки, экстракции, декантации или осаждения. Угли освобождаются от экстрагента нагреванием или обработкой паром. Примером подобного десорбционного процесса является экстракция сероуглеродом серы, образовавшейся на угле в процессе каталитического окисления адсорбированного сероводорода. Необходимым условием для применения (сравнительно редкого) процесса экстракции является способность десорбируемых веществ (некоторые из них могут синтезироваться в порах активного угля) растворяться в экстрагенте. Сам растворитель при завершении экстракции должен полностью извлекаться из активного угля. К недостаткам процесса следует отнести большие объемы растворителя, необходимые для полной десорбции. Кроме того, экстрагент приходится очищать от растворенных веществ. В целях сокращения объемов растворителей, требующих перегонки после экстракции, предлагалось использовать для десорбции разбавленные растворы целевых компонентов в экстрагирующем агенте [21].

Регенерация диметиловым эфиром, который в обычных условиях содержит некоторое количество воды, требует при комнатной температуре давления 0,3—0,5 МПа, а при нормальном давлении процесс следует проводить при температуре ниже -25°C . Однако с помощью диметилового эфира можно регенерировать активный уголь без предварительной осушки. Быстрой отгонке дистиллята способствует низкая температура кипения диметилового эфира, а присутствие воды облегчает десорбцию гидрофильных веществ. Безусловно необходимо, чтобы десорбирующие вещества (десорбат) растворялись в жидком диметиловом эфире или воде и не образовывали нерастворимых продуктов на угле. Этот процесс можно применять для десорбции фенола, бензола, ксилола, синтетических моющих средств типа алкилбензолсульфонатов, многих красителей, различных витаминов, жиров и масел. В качестве экстрагентов предлагаются полярные органические протофильные растворители с дипольным моментом по меньшей мере 3D: пирролидон, *n*-метил-2-пирролидон, триэтанолламин. Использование таких дорогих веществ целесообразно лишь в специальных случаях.

10.4.2. Химическое реактивирование

Примером промышленного применения процесса химического реактивирования является удаление фенола с поверхности активного угля в реакции обмена с гидроксидом натрия.

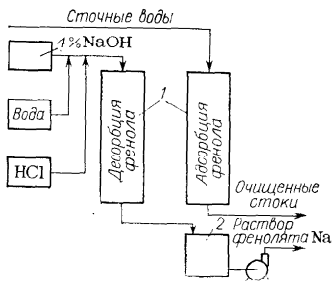


Рис. 10.9. Технологическая схема рекуперации фенола:
1 — адсорберы; 2 — сборник фенолята Na.

На заводе фирмы Dow Chemical в Мидланде (США) по производству фенола очистка сточных вод производится в системе из 4 адсорберов с угольными слоями массой 13,6 т. Адсорберы работают с последовательным включением.

ем; производительность системы по фенолу составляет от 4 до 1150 кг/мин. За два года проведено более 100 циклов адсорбции — десорбции. Технологическая схема процесса представлена на рис. 10.9 [22]. Особым достоинством процесса является то, что раствор фенолята натрия не требует дополнительной обработки и может направляться прямо на фабрику по производству фенола, где фенол рекуперируется, а гидроксид натрия вновь используется в цикле очистки.

Казалось бы, затраты на химическое реактивирование должны быть меньше, чем на термическое реактивирование. Однако в действительности это не так, поскольку десорбат и химические реагенты, применяемые при химическом активировании, необходимо полностью перерабатывать или сбрасывать.

Другим примером применения адсорбции на угле с последующей его обработкой щелочью является извлечение уксусной кислоты, трет-бутилхлорфенола и 1,4-дихлорфеноксуксусной кислоты из сточных вод. Во всех случаях, когда продукт образует растворимые в воде соли, можно рекомендовать регенерацию основаниями и кислотами. В патентной литературе описано реактивирование угольного фильтрата для очистки сточных вод соляной кислотой.

Так как щелочи способны десорбировать лишь определенные вещества, имеет смысл комбинировать процесс химического реактивирования с экстракцией растворителем. Например, уголь можно прямо нагревать в неподвижном слое водяным паром до 100—110 °С, а затем обрабатывать 10 %-ным раствором соды. Наконец, через него медленно пропускается изопропиловый спирт и затем растворитель отгоняется перегретым паром. При необходимости минеральные примеси можно удалять соляной кислотой перед обработкой содой. При этом устанавливается кислотность, благоприятная для адсорбции органических веществ, которые, как правило, адсорбируются из воды при низких рН. Результаты исследования на пилотных установках позволяют надеяться, что в определенных случаях химическое реактивирование может оказаться значительно эффективней термического.

При очистке канализационных стоков биологическое разложение можно ускорить добавлением порошкового угля в тенки с активным илом. Для этого пригодны уже работающие осветляющие установки, дополненные соответствующими устройствами для хранения и дозирования активного угля. Из соображений экономии регенерацию активного угля рекомендуется проводить на месте. Для этой цели наряду с системами, описанными выше для порошкового активного угля, можно использовать влажное окисление угля. В процессе такого типа шлам вместе с содержащимся в нем активным углем загущается, затем смесь сжимается воздухом примерно до 5 МПа и нагревается до температуры около 200 °С. Количество воздуха должно быть несколько выше расчетного, исходя из потребления кислорода на окисление, чтобы смесь ила с углем сохраняла постоянную плотность. При окислении органических веществ в реакторе выделяется теплота, которая используется для предварительного подогрева смеси в теплообменнике. Свойства активного угля изменяются незначительно: распределение объема пор по их размерам смещается в сторону несколько больших радиусов, активная поверхность уменьшается всего на несколько процентов. К особым достоинствам такого реактивирования следует отнести одновременное удаление шлама. Точные данные по экономике процесса не опубликованы.

Влажное окисление можно комбинировать с процессом выделения и удаления золы из порошкового активного угля. При этом на дне реактора, имеющего отношение высота : диаметр более 5 : 1, производится взмучивание, и регенерированный углеродсодержащий материал выводится из верхней части реактора, а тяжелые инертные инородные материалы (зола) накапливаются на дне реактора и оттуда удаляются.

Некоторые органические соединения легко разлагаются на активном угле с помощью микроорганизмов. Например, сообщалось о биологической регенерации гранулированного активного угля, насыщенного продуктами из сточных вод текстильного производства.

10.5. ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Чтобы сделать общие выводы, рассмотрим случай когда система реактивирования сочетается с крупной адсорбционной установкой, например станцией водоподготовки. Предположим, что параметры адсорбционной системы рассчитаны правильно и она работает нормально. В этом случае расходы на реактивирование обычно делятся на постоянные и переменные. К постоянным расходам относятся: амортизационные расходы; капитальные расходы; страховка и налоги; затраты на техническое обслуживание (ремонт); заработная плата и вознаграждения, а также общие затраты (например, расходы на управленческий аппарат и лабораторные исследования). Большин-

ство этих факторов в основном зависят от типа установки и могут быть изменены только при планировании. Переменные расходы: энергия, т. е. топливо, электроэнергия, пар и вода; возмещение потерь активного угля на реактивирование.

Потребление энергии при непрерывной эксплуатации установки является функцией скорости отработки угля или, другими словами, зависит от количества реактивируемого угля. При равных количествах и одинаковых составах продуктов, требующих очистки (например, сточных вод), различия в объемах угля, поступающего на реактивирование, относительно небольшие. То же можно сказать и о количестве угля, которое приходится добавлять в процессе эксплуатации.

Стоимость добавляемого угля зависит от типа активного угля (производительность — цена), количества и вида удаляемых примесей, влияния биологических процессов разложения и способа реактивирования. При выборе подходящего сорта активного угля общая площадь поверхности (измеренная по иоду) и цена не являются единственными решающими факторами. Важно, чтобы распределение размеров пор угля наилучшим образом соответствовало размеру молекул, т. е. для оптимальной адсорбции мелких молекул необходимы поры наименьших размеров, а для крупных молекул — соответственно широкие поры. Для такой оценки необходимы предварительные испытания. Следует отметить, что адсорбционная способность тонкопористого угля, пригодного для адсорбции мелких молекул, снижается в процессе реактивирования в значительно большей степени, чем у крупнопористого угля, так как тонкие поры при реактивировании расширяются. Для гранулированных углей важна прочность на удар и на истирание.

При очистке бытовых сточных вод срок службы активного угля увеличивается вследствие одновременно протекающих процессов биологического разложения; для очистки промышленных стоков такая комбинация процессов обычно невозможна. Повышение производительности систем и возрастающие объемы адсорбируемых веществ в этом случае ведут к быстрой отработке угля и увеличению числа циклов реактивирования.

При эксплуатации печей в процессе термического реактивирования к росту потерь угля ведут превышение оптимальной температуры, продолжительное пребывание активного угля в реакторе, большой избыток кислорода или водяного пара, присутствие неорганических катализаторов разложения, неполная выгрузка угля на выходе из реактора. Эти параметры следует постоянно контролировать, и, тем не менее, опыт покаывает, что при термическом реактивировании даже строжайшее соблюдение режима процесса не исключает потерь угля в печи, которые составляют около половины общих потерь. Абсолютное значение потерь активного угля на цикл суше-ственно зависит от типа и объема очищаемой среды и может составлять от одного или нескольких процентов до 15—20 %

В общем потери 4—7 % считаются нормальными. Однако, определяя расход угля, следует учитывать, что при эксплуатации адсорбционной установки на реактивирование приходится лишь небольшая доля общих затрат. Эта доля, в соответствии с опытом работы адсорбционных установок в США, составляет 5—15 % от стоимости всей установки. Даже увеличение потерь угля до 30—40 % при неправильном режиме процесса в печи могло бы поднять общую стоимость лишь на несколько процентов.

В заключение приведем еще один пример [8]. Фирма American Cyanamid (США) построила на своем предприятии по производству органических химических веществ в Баунд-Бруке (Нью-Джерси) установку для очистки сточных вод на активном угле производительностью 75 700 м³/сут. На установке работают 10 адсорбционных колонн, в каждой по 71 т угля. Используемая для реактивирования многополочная печь позволяет ежедневно возвращать в адсорбционную систему 55—69 т активного угля. Для возмещения потерь угля необходимо около 3,8 т угля в сутки. Общая стоимость эксплуатации установки составляет около 5 млн. долларов в год.

11. ПРИМЕНЕНИЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ И НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ

11.1. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ СПОСОБНОСТЬ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

Известно, что каталитическая активность многих металлов и оксидов металлов обусловлена присутствием активных центров, которые чаще всего являются дефектами кристаллов. В разделе 2.1 отмечалось, что активный уголь представляет собой смесь аморфного и графитизированного углерода. Из-за малых размеров кристаллитов в активном угле имеется большое число ненасыщенных валентностей, особенно по краям гексагональных сеток, которые ведут себя подобно структурным дефектам. Сами плоскости графитовых слоев также способны проявлять каталитическую активность благодаря наличию системы π -электронов. Каталитическая способность активных углей, обусловленная особенностями кристаллической структуры углеродного скелета, усиливается каталитическим действием поверхностных кислородных соединений, особенно в окислительно-восстановительных реакциях. Такой синергетический эффект можно использовать в обменных реакциях, например, для удаления серы из отходящих дымовых газов; однако иногда этот эффект нежелателен, — например, при регенерации альдегидов или кетонов он может ускорить их окисление.

Во многих случаях активные угли являются идеальными носителями катализаторов, поскольку обладают развитой

внутренней поверхностью. Такие угли можно пропитать соединениями благородных металлов, например палладия, а также солями типа хлорида ртути и ацетата цинка.

11.2. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Активный уголь проявляет склонность к накоплению кислорода, который присутствует в основном в составе различных поверхностных соединений и лишь частично адсорбируется физически. Такие процессы происходят на воздухе и в воде, содержащей кислород. Поэтому многие вещества окисляются в контакте с активным углем. Некоторые примеры использования окислительных свойств активных углей рассматриваются в следующих разделах.

11.2.1. Окисление диоксида серы

Исследования процесса обессеривания дымовых газов показали, что диоксид серы превращается в триоксид при участии кислорода, входящего в состав поверхностных соединений на активном угле (см. также раздел 6.5.2). Каталитическую способность отработанного угля можно быстро восстановить добавлением соединений иода, которые ускоряют регенерацию основных поверхностных соединений кислорода.

11.2.2. Процесс «Оксорбон» ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)

В водных растворах двухвалентное железо может окисляться в трехвалентное железо в контакте с аэрированным активным углем [1]. Этот эффект используется в процессе «Оксорбон», чтобы из довольно дешевых отходов, содержащих двухвалентное железо, получить трехвалентное железо, применяемое в качестве коагулянта при обработке сточных вод.

11.2.3. Удаление гидразина

При подготовке питательной воды котлов для удаления следов кислорода применяется гидразин. Неполностью израсходованный гидразин может быстро разлагаться на активном угле в результате взаимодействия с поверхностными кислородными соединениями (и, напротив, поверхностные кислородные соединения можно удалить обработкой угля водой с гидразином [2]). Когда израсходуется весь поверхностный кислород, вступает в действие другой механизм реакции, который, однако, требует более длительного времени контакта:



Здесь речь идет о диспропорционировании гидразина.

11.2.4. Окисление сероводорода

Как уже отмечалось в разделе 6.5.5, в определенных условиях сероводород окисляется на активном угле до элементарной серы в присутствии кислорода воздуха [3]. В процессах «Сульфосорбон» и «Тиокарб» (см. раздел 6.5.3) используется это свойство активного угля. Однако в процессах получения элементарной серы на активном угле может иметь место нежелательная побочная реакция последующего окисления серы до серной кислоты. Разложению сероводорода на активном угле способствует присутствие щелочи и соадсорбированной воды. Этот процесс — экзотермический и в экстремальных условиях может привести к самовоспламенению шихты.

11.3. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ АКТИВНОГО УГЛЯ В РЕАКЦИЯХ ОБМЕННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ГАЛОГЕНАМИ

Ряд реакций с замещением галогенами катализируются активным углем. Этот эффект частично используется в процессах промышленного синтеза. Нередко наиболее полно реакция протекает на углях, предварительно прокаленных в инертной атмосфере. Так как в подобных случаях поверхностные кислородные соединения углерода, по-видимому, отсутствуют, каталитическая активность может быть связана с системой π -электронов в кристаллитах графита. Эта система способствует поляризации двойных связей (особенно на активных центрах угля) таким образом, что создаются условия для присоединения галогена. Некоторые примеры подобных реакций рассматриваются ниже.

11.3.1. Синтез фосгена

Раньше фосген получали из монооксида углерода и хлора под действием УФ-излучения, однако в настоящее время, благодаря известному наблюдению Патерно [4], фосген получают при взаимодействии этих веществ на поверхности активного угля. При использовании активного угля в качестве катализатора в присутствии воды и кислорода можно получить выход фосгена до 90 % (около 2 т фосгена на 1 кг активного угля). Кинетические исследования показали, что лимитирующей стадией процесса является реакция адсорбированного хлора с монооксидом углерода.

11.3.2. Синтез хлористого сульфурила

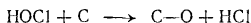
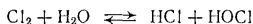
Хлористый сульфурил можно синтезировать при взаимодействии диоксида серы с хлором на активном угле при красном калении. Такая реакция может проходить с участием

газообразных реагентов или при использовании хлористого сульфурита в качестве растворителя. При тщательной предварительной подготовке активного угля (осушке, прокаливании в инертной атмосфере) и использовании чистых и осушенных реакционных газов можно на 1 кг активного угля получать несколько сотен килограммов конечного продукта. Отравление катализатора может быть вызвано блокированием внутренней поверхности побочным продуктом. В этих процессах применяются в основном отмытые, свободные от золы формованные угли.

11.4. РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА В ПРИСУТСТВИИ АКТИВНОГО УГЛЯ

11.4.1. Каталитическое дехлорирование

Обычно гидролитическое расщепление элементарного хлора в воде происходит очень медленно, однако на поверхности активного угля оно существенно ускоряется:



где С — связанный углерод; С—О — поверхностное кислородное соединение.

Образующаяся по этому механизму хлорноватистая кислота (промежуточный продукт) разлагается на угле и частично расходится на образование поверхностных кислородных соединений углерода. Активные угли, используемые для дехлорирования, содержат небольшое количество кислорода, который при нагревании частично выделяется в виде CO_2 .

Пик [5] ввел понятие длины слоя половинного поглощения (HWL) хлора, которую он определял как длину слоя зернового угля, способную снизить наполовину любую заданную концентрацию хлора при скорости потока 1 см/с (см. раздел 5.5.2). Длина слоя половинного поглощения хлора зависит от скорости потока, а также от размера зерен активного угля: она возрастает с увеличением размеров зерен (рис. 11.1).

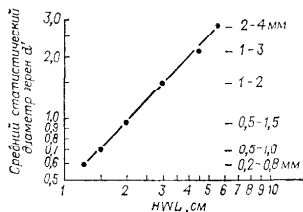


Рис. 11.1. Зависимость длины слоя половинного поглощения HWL хлора от размера зерен угля.

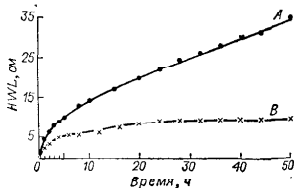


Рис. 11.2. Фактор «усталости» активных углей А и В с размером зерен 0,5—1,5 мм.

Каталитическая способность активного угля при дехлорировании быстро снижается в начале процесса даже в чистой воде, свободной от органических примесей. В дальнейшем это снижение активности значительно замедляется. Соотношение значений каталитической активности через 30 мин и 50 ч работы слоя угля определяется как фактор «усталости». На рис. 11.2 представлен типичный ход кривой зависимости длины слоя половинного поглощения хлора от времени работы слоя. Если в процессе дехлорирования активный уголь адсорбирует и другие вещества, в том числе вызывающие помутнение, последние еще более отравляют поверхность и снижают дехлорирующую способность угля. Ниже показано влияние адсорбции органического вещества на длину слоя половинного поглощения хлора (в см) при двух скоростях потока:

	18 м/ч	36 м/ч
Свежий уголь	1,2	1,7
Активный уголь, насыщенный на 5% фенолом	1,3	2,0
Активный уголь, насыщенный на 10% фенолом	1,9	3,4

11.4.2. Гидролиз эфиров

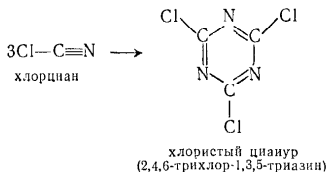
При рекуперации этил- и бутилацетата, используемых в качестве растворителей, приходится мириться с определенными потерями в результате гидролиза, которые иногда достигают (по массе) нескольких процентов на цикл. Явление гидролиза объясняется поляризацией эфирной связи под воздействием активного угля.

11.4.3. Прочие процессы гидролитического разложения

Сероуглерод и сернистый карбонил разлагаются в присутствии активного угля с выделением сероводорода (основной продукт). При рекуперации растворителей хлорированные углеводороды могут разлагаться с выделением хлористого водорода. Это приводит к постоянным потерям растворителей. Кроме того, выделяющаяся соляная кислота может вызвать коррозию оборудования. Первое систематическое исследование адсорбции фосгена активным углем, проведенное Энгельгардтом [6], показало, что при низкой влажности воздуха преобладает реакция гидролиза, поскольку в начале за слоем угля наблюдается появление только HCl. Напротив, при сравнительно высокой относительной влажности воздуха первым появляется фосген, так как каталитическая реакция гидролиза замедляется из-за сокращения поверхности гидролиза.

11.5. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ И ЦИКЛИЗАЦИЯ

Циклизация ацетилена в бензол, катализируемая активным углем, представляет чисто научный интерес. Напротив, тримеризация хлорциана в хлористый цианур на активном угле используется в промышленных масштабах:

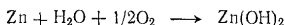


В основном этот синтез ведут во вращающихся печах с внешним обогревом при высокой температуре. Хороший уголь-катализатор позволяет синтезировать более 100 кг хлористого цианура на 1 кг активного угля. Побочные продукты, образующиеся особенно интенсивно в присутствии следов влаги, отравляют поверхность угля и снижают его каталитическую способность.

11.6. РАЗЛИЧНЫЕ ВИДЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

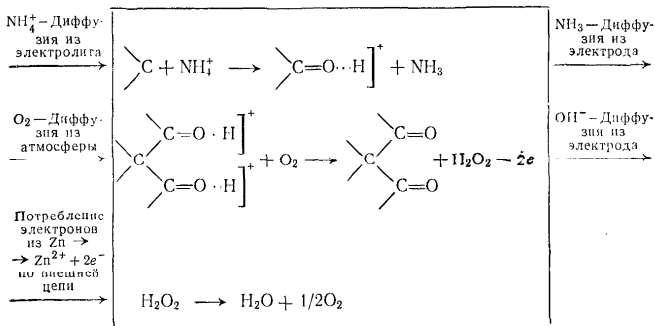
11.6.1. Деполяризация кислорода

В классическом элементе Лекланше (нашатырь — цинк — диоксид марганца) источником кислорода, необходимого для получения энергии в реакции



служит диоксид марганца. В Европе разработан так называемый элемент «кислород воздуха — активный уголь»; он исключает необходимость использовать диоксид марганца и отличается более равномерной токоотдачей, хотя и дает напряжение на 0,1 В ниже, чем элемент Лекланше. Элементы на активном угле особенно удобны для батарей длительного срока службы с периодическим включением, например батарей электропитания пастбищной изгороди или сигнализации. Механизм реакции основан на том, что при участии ионов аммония, присутствующих в электролите, на активном угле образуются поверхностные кислородные соединения, способствующие окислению цинка через промежуточное образование перекиси водорода [7]. Предпосылками для использования активного угля в элементах «кислород воздуха — активный уголь» являются его хорошая электрическая проводимость и высокая каталитическая активность при разложении перекиси водорода.

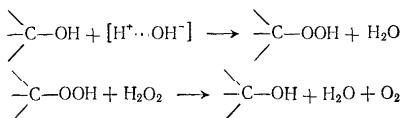
Процессы в батарее активный уголь — кислород воздуха показаны ниже (более подробно см. [8]):



Суммарная реакция: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$.

11.6.2. Разложение перекиси водорода

Присутствие основных кислородных поверхностных соединений обуславливает возможность разложения перекиси водорода на активном угле. По-видимому, один ион OON^- замещает одну поверхностную кислородную группу и затем разлагается:

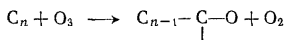


В определенных процессах окисляющее действие разлагающейся на активном угле перекиси водорода можно использовать для обесцвечивания красителей.

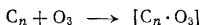
11.6.3. Разложение озона

Разложение озона на активном угле, очевидно, не является чистым каталитическим процессом; наряду с каталитическим разложением имеет место химическая обменная реакция с углеродом. В пользу такого механизма говорит некоторое уменьшение количества угля (на несколько процентов в год) в фильтрах, используемых для удаления озона из воды, а также образование коричневых растворимых в воде веществ типа гуминовых кислот в фильтрах, используемых для удаления озона из влажного воздуха. В сухом кислороде [9] не удалось наблюдать каких-либо признаков каталитического разложения

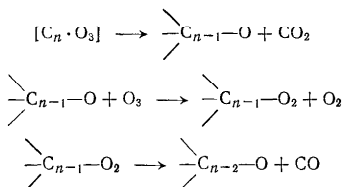
озона на активном угле. Очевидно, в этом случае идет следующая реакция, которая быстро прекращается:



Основной реакцией разложения озона является:



Аддукт озона может разлагаться с образованием диоксида углерода и снова реагировать с озоном:



Образование CO и CO₂ в замкнутом цикле подтверждает гипотезу прямого взаимодействия озона с активным углем. Исследования с помощью растрового электронного микроскопа показали эрозию углерода как следствие такого взаимодействия [9].

11.7. АКТИВНЫЙ УГОЛЬ КАК НОСИТЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРА

Активный уголь можно использовать в качестве подложки для самых различных каталитических добавок. Предпочтительны средне- и широкопористые угли, которые перед пропиткой обычно отмываются от золы. В качестве катализатора гидрирования нередко используется порошок активный уголь, пропитанный палладием. Активный уголь, пропитанный ацетатом цинка, используется для получения винилацетата по реакции взаимодействия ацетилен с уксусной кислотой. На активных углях с пропиткой хлоридом ртути можно получать винилхлорид из ацетилен и HCl. Активный уголь, пропитанный силикатами и фосфатами щелочных металлов, используется при дегидрохлорировании хлорэтана до винилхлорида. Кроме того, в процессах очистки отходящих газов используются угли с каталитическими добавками для разложения вредных примесей (например, соединений серы). Применение пропитанных углей для противогазовой защиты (см. раздел 6.7) также основано на их каталитическом действии.

12. РАЗЛИЧНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АКТИВНОГО УГЛЯ

12.1. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЯ В МЕДИЦИНЕ

12.1.1. Медицинские угли для лечения заболеваний желудочно-кишечного тракта

Уже около 1550 г. до н. э. в старом египетском папирусе упоминалось о применении древесного угля в медицине. Гиппократ (400 г. до н. э.) и Плиний Старший сообщали о применении этого адсорбента.

До настоящего времени медицинский активный уголь используется в форме гранул или таблеток, поэтому его передозировка невозможна даже при применении без консультации врача. Обычно активный уголь рекомендуется при инфекционных заболеваниях желудочно-кишечного тракта. Эффективность этого препарата основана на адсорбции вредных веществ, т. е. токсинов, выделяемых бактериями при обмене веществ или образующихся в воспалительном процессе желудочно-кишечного тракта. Такое адсорбционное действие точно установлено *in vitro* с помощью стандартных реактивов — метиленового голубого, стрихнина или сулемы. Опыты по оценке эффективности препарата, содержащего активный уголь, описаны в некоторых фармакопеех. Однако существуют различные взгляды и опытные данные, доказывающие возможность прямой адсорбции бактерий. Например, Шмидт [1] показал, что из разбавленной культуры бактерий в течение 10 мин может адсорбироваться около 100 % микробов. Приведенные ниже данные иллюстрируют уменьшение числа бактерий при адсорбции на порошковом медицинском угле:

Вид бактерий	<i>Bacterium coli</i>	<i>Bacterium typhi</i>	<i>Bacterium dysenteriae</i> Flexner	<i>Staphylococcus aureus</i>
Содержание бактерий, %, после адсорбции на				
20%-ном медицинском угле	99,1	99,2	99,5	98,5
40%-ном медицинском угле	99,7	99,8	99,9	99,5

Посредством отмучивания из фильтровальных лепешек удалось удалить только до 12 % микробов, при этом угли, полученные активированием водяным паром, отличались самой высокой удерживающей способностью.

В работе [2] отмечалась избирательная адсорбция *Lactobacillus acidophilus*, при этом *Escherichia coli* не поглощалась. Таубманн [3] не наблюдал адсорбции бактерий, а лишь значительное замедление размножения, которое он объяснял адсорбцией веществ, необходимых для роста бактерий. Другие авторы

объяснили различные опытные данные адсорбцией защитных коллоидов, в результате которой микроорганизмы коагулируют на поверхности угля. Если учитывать размеры бактерий (0,5—10 мкм), то эта модель представляется вполне реальной, особенно при использовании тонкопористых медицинских углей для адсорбции микробов.

Известно, что в угольных шахтах практически не встречается людей со злокачественными поражениями кожи и происходит довольно быстрое заживление ран. Это наблюдение послужило основанием для успешного применения активного угля в лечении ран от ожогов [4] и обморожения [5] во время второй мировой войны. После войны от таких методов лечения отказались в пользу медикаментозной обработки ран, при этом наряду с соображениями безопасности сыграли роль субъективные причины, связанные с необходимостью ежедневной обработки ран углем.

Научный интерес к активному углю возрос в последнее время, когда было замечено, что определенные продукты обмена, накапливаемые в организме при работе искусственных почек, можно связывать адсорбцией, принимая внутрь несколько граммов угля, а затем выводить из организма [6]. Особенно эффективно снижается таким способом содержание холестерина и триглицерида.

Прием внутрь порошкового медицинского угля неудобен, поэтому его обычно применяют в форме гранул или таблеток. Для их получения используется связующее, которое теряет свои вяжущие свойства в желудочно-кишечном тракте, тогда как порошковый уголь сохраняет почти исходную активность. Приготовить гранулы активного угля для получения таблеток можно по следующему рецепту: 50 г медицинского угля и 90 г взвеси 5 % аэросила и 5 % гуммиарабика продавливают через сито с размером ячеек 2 мм. После сушки в течение 5—10 мин при 120 °С материал можно таблетировать. Вместо гуммиарабика в качестве связующего иногда используется боллус белый. Другой способ приготовления гранул состоит в смешивании 50 г медицинского порошкового угля с 2,5 г аэросила; к этой смеси добавляют 2,5 г крахмала и 100 мл воды, после чего смесь формируют.

12.1.2. Гемоперфузия (гемофильтрация)

В 1948 г. появились первые публикации [7], посвященные эффективному удалению барбитуратов из крови в процессе перколяции через активный уголь.

Яцидис [8] использовал тщательно отмытый активный уголь для очистки крови от креатинина, мочевой кислоты, гуанидина, салицилата, барбитурата и глютетимида способом так называемой гемоперфузии. Во всех случаях адсорбционное действие было превосходным, как в опытах на животных, так и у лю-

дей. Однако наблюдались и нежелательные побочные явления [9], например, угольная эмболия, а также сокращение числа эритроцитов, лейкоцитов и фибриногена. В связи с этим различные группы исследователей изучали возможность предотвращения таких побочных реакций с помощью специальных покрытий. Вначале успешные опыты были проведены с применением коллоида, совместимого с белком человека [10]. Позднее для покрытия зернового угля часто использовался полигидроксиэтилметакрилат [11]. Ниже показана эффективность различных методов очистки крови от ядов (по Вейлу) [12]:

Метод очистки	Усилен- ная полиурия	Брюшин- ная полиурия	Гемодиализ (см. 12.1.3)	Гемофиль- трация активного угля
Скорость очистки, мл, очи- щенной крови в 1 мин				
короткоживущие барби- тураты	5	10	20	50—120
долгоживущие барбитура- ты	17	10	60	90—120
глютетимиды	10	10	40	125

Нанесение покрытия на зерновые угли — чрезвычайно трудная задача, поскольку, с одной стороны, необходимо наиболее полное покрытие всего зерна, чтобы исключить прямой контакт угля с кровью, а, с другой стороны, толщина покрытия должна быть равномерной, поскольку она в значительной



Рис. 12.1. Полое волокно Купрофан[®], заполненное активным углем (фотография ENKA AG).

степени определяет скорость адсорбции. Другая трудность состоит в транспортировке готовых заполненных фильтров, в которых возможно истирание неровностей покрытия. Поэтому проводились опыты по нанесению покрытия прямо на зерна формованного угля размером 1 мм, что снижало истирание покрытия [13].

Существует совершенно иной способ, когда полые волокна приготавливаются из материалов, обычно используемых в диализе, и заполняются порошковым углем. Известен весьма остроумный способ заполнения волокон активным углем непосредственно в процессе прядения [14]. Можно получить бесконечно длинную нить с внутренним диаметром примерно 50 мкм, толщина стенок которой составляет лишь 8—9 мкм (рис. 12.1). В этом случае достигается очень хорошая скорость адсорбции при содержании адсорбента около 50 % (масс.). Полое волокно, линейная плотность которого 60 текс (60 г на 1 км), можно закатать в цилиндрические фильтрующие элементы для гемодиализации.

12.1.3. Гемодиализ в присутствии активного угля

Движущей силой процесса очистки на обычных диализных мембранах, применяемых в искусственной почке, является градиент концентраций отдельных веществ между плазмой крови и промывочной жидкостью. Благодаря малой скорости диффузии крупных молекул через определенные полупроницае-



Рис. 12.2. Мембрана Купрофан R с покрытием из активного угля (фотография ENKA AG).

мые мембраны высокомолекулярные токсины выделяются из крови очень медленно. Систему диализа можно улучшить, если за тонкостенными мембранами поставить адсорбционный слой из порошкового активного угля. На рис. 12.2 представлена электронно-микроскопическая фотография мембраны с толщиной стенок 6 мкм и слоем активного угля толщиной 35 мкм. Этот тип мембран впервые испытывался на больных шизофренией. Предполагалось, что клиническая картина заболевания связана с особой модификацией β -эндорфина, который поглощается адсорбентом. В настоящее время проводятся исследования по применению адсорбирующей фольги в обычном диализе в целях удешевления процесса.

12.2. ОБОГАЩЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

12.2.1. Золото

Уже в 1894 г. в одном из патентов в США [15] описано концентрирование золота и серебра из растворов цианида на угле с целью извлечения этих металлов. В 1916 г. в шахте Кванми в Западной Австралии вместо классического способа осаждения золота цинковой пылью использовали тенки с тонкопористым активным углем, через которые прокачивался раствор цианида золота. Уже тогда отмечалось, что при контакте с углем имеет место не только восстановление соли золота, но и его адсорбция [16]. Как видно из рис. 12.3, такая адсорбция в широком интервале концентраций описывается уравнением изотермы Фрейндлиха. Так как в то время еще не были разработаны соответствующие процессы экстракции золота из активного угля, классический способ осаждения золота цинковой пылью продолжали применять в большинстве золотодобывающих стран. Наконец, в 1938 г. Чермен [17] применил порошковый уголь в процессе золотодобычи; отработанный уголь отделялся флотацией и озолялся.

После второй мировой войны в США был разработан процесс на зерненном угле, который используется и в настоящее время на приисках в Хоумстэйке (штат Южная Дакота). Производительность процесса составляет 2250 т цианизированной суспензии в сутки. При этом в тенках после отмучивания фракции зерен размером до 0,7 мм остается уголь с размерами зерен 1,4—3,4 мм. После контакта с суспензией золота в тече-

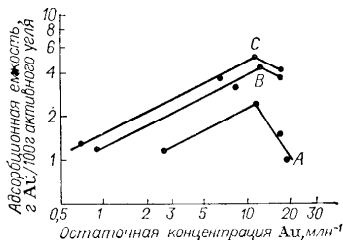


Рис. 12.3. Изотерма Фрейндлиха для адсорбции $Au(CN)_2$ на активных углях А, В, С.

ние 20—60 мин (чаще 30 мин) зерненный уголь отделяется фильтрованием и частично освобожденная от золота суспензия прокачивается в следующий тенк с зерненным углем. Концентрирование золота на активном угле осуществляется в 4 ступени, при этом раз в сутки производится замена угля. Пока первый фильтр очищается экстракцией и реактивируется, остальные фильтры работают в последовательном режиме. Приведенные ниже результаты дают представление о производительности процесса по ступеням:

	I	II	III	IV
Содержание угля в суспензии, г/л	16	18	24	24
Содержание золота в растворе на выходе, г/т	0,72	0,27	0,06	0,015
Количество адсорбированного золота, %	62,5	85,9	96,9	99,2
Поглощение золота на активном угле, мг/кг	11 250	4 500	2550	600

Остаточное содержание золота в активном угле, отфильтрованном на IV ступени, экстрагируется 1%-ным раствором едкого натра, содержащим около 0,2 % цианида натрия, при 80 °С в течение 50 ч. В таком процессе, осуществляемом в противотоке, можно экстрагировать до 150 мг золота на 1 кг угля. Затем производится реактивирование угля во вращающейся с внешним обогревом при 650 °С. В настоящее время этот процесс используется для очистки остаточных растворов. Однако его можно применять для обработки исходных растворов, содержащих золото, если увеличить число ступеней очистки или изменить соотношение уголь : суспензия. Определенную проблему создает относительно большое время контакта в процессах адсорбции — десорбции, обусловленное размерами зерен активного угля. Тем не менее, из-за трудностей, возникающих при фильтровании, а также возможного истирания и пыления, которые приводят к потере угля, содержащего золото, применение тонкодисперсного угля исключено. В таких процессах в основном используются тонкопористые зерновые активные угли, которые обладают достаточно высокой прочностью, хотя и не проявляют хороших кинетических свойств. Усовершенствованием процесса концентрирования золота на активном угле занимались также золотодобывающие предприятия в Южной Африке — стране с наиболее развитой в мире добычей золота. Наряду с флотационными способами, использующими порошковый уголь, здесь испытывался процесс на зерненном угле, так называемый уголь в пульпе. Рассматриваемые выше процессы применялись также для обработки старых вскрышных отвалов на золотых приисках; в таких отвалах иногда содержится 0,5—1,0 г золота на 1 т породы.

12.2.2. Прочие металлы

По данным Зундара и других [19], на определенных активных углях при соответствующем времени контакта можно

успешно концентрировать молибден из сильноокислых растворов, представляющих собой производственные стоки. Ниже указана концентрация молибдена в растворах (в мг/л) при различном времени контакта:

Время контакта, мин	0	15	30	60	90	24 ч
Активный уголь А, крупнопористый	434	254	222	172	168	40
Активный уголь В, крупнопористый	434	258	226	180	168	48
Активный уголь С, тонкопористый	434	304	272	258	244	84

Крупнопористый активный уголь отличался при этом большей (по сравнению с другими углями) эффективностью, которая, по-видимому, обусловлена образованием полимолибдата в порах угля. Равновесная емкость промышленных активных углей при концентрации молибдена 450 мг/л составляет около 15 % (масс.). В непрерывных процессах даже при линейной скорости 3,7 м/ч длина зоны массопередачи составляет 2,4 м, а скорость ее продвижения по слою 30—45 см/сут.

С помощью активного угля, соосажденного со смесью гидроксидов алюминия и железа, можно извлекать уран из морской воды. При среднем содержании урана в воде около 3 частей на миллиард можно получить до 112 мг урана на 1 г адсорбента при соотношении компонентов смеси 1:3:4 [20]. Десорбция образующегося карбонатного комплекса урана производится 0,5 М раствором карбоната аммония.

12.3. СИГАРЕТНЫЕ И ТРУБОЧНЫЕ ФИЛЬТРЫ

В настоящее время установлено, что в табаке содержатся несколько сотен различных веществ, концентрация которых, естественно, зависит от сорта табака и условий курения. По разным причинам длительное время делаются попытки изменить содержание отдельных компонентов, не оказывая заметного воздействия на аромат табака. Смолистые и высококипящие компоненты можно удалить на механических фильтрах из целлюлозы и ацетата целлюлозы, тогда как концентрацию легколетучих токсичных веществ типа формальдегиды (т. кип. 21 °С), акроленна (т. кип. 52 °С) или цианистого водорода (т. кип. 26 °С) таким способом снизить невозможно.

Уже много лет определенные марки активного угля используются для снаряжения угольных фильтров, позволяющих изменять вид и количество парообразующих компонентов сигаретного дыма. Обычно в мундштук сигареты помещается фильтр, содержащий около 100 мг зерненого активного угля, целлюлозу и ацетат целлюлозы. Кроме того, известны способы приготовления фильтров, в которых порошок угля фиксируется на волокнистом материале или зерненный уголь заворачивается в этот материал,

ТАБЛИЦА 12.1. Действие активного угля в сигаретных фильтрах

Вещество, входящее в состав	Количество на сигарету, мг	Удерживание, % (масс.)	
		свежий активный уголь (1,8% воды)	активный уголь после хранения (15,5% воды)
Метанол	90—180	88	67
Ацетальдегид	720—1300	83	39
Ацетонитрил	140	92	64
Ацетон	360—560	86	61
Изопрен	500—600	90	51
Метилэтилкетон	80—25	88	68
Бензол	12—48	86	62
Толуол	46—164	87	63

В табл. 12.1 приведены типичные летучие компоненты сигаретного дыма [21], удерживаемые на фильтрах с активным углем. В первой колонке представлены средние значения концентраций этих компонентов на одну сигарету, взятые из литературы [22]. Удерживающая способность определялась на свежем угле, а также на активном угле, который выдерживался в условиях, типичных для хранения сигарет (21 °С, относительная влажность воздуха 60 %) в течение нескольких месяцев.

О специфическом действии активного угля на некоторые летучие соединения можно судить по результатам Бэггета [23], который сравнивал действие ацетата целлюлозы в чистом виде, после пропитки глицерином и в комбинации со 100 мг активного угля на сигарету (табл. 12.2).

Интересно, что активность углей снижается с увеличением размера молекул компонентов дыма. Однако причиной является не слабая адсорбционная способность этих углей, а затруд-

ТАБЛИЦА 12.2. Удерживание компонентов табачного дыма (в %)

Вещество, входящее в состав дыма		Ацетат целлюлозы	Ацетат целлюлозы с глицерином	Ацетат целлюлозы со 100 мг активного угля
название	температура кипения, °С			
Бензол	80	20	22	67
Толуол	111	31	33	64
м- и п-Ксилолы	139	—	20	52
Стирол	146	—	28	49
Кумол	152	52	73	82
Бензальдегид	179	13	7	43
Индол	253	65	83	88
п-Крезол	201	61	67	59
Метилиндол	286	50	63	33
Нафталин	218	50	50	45

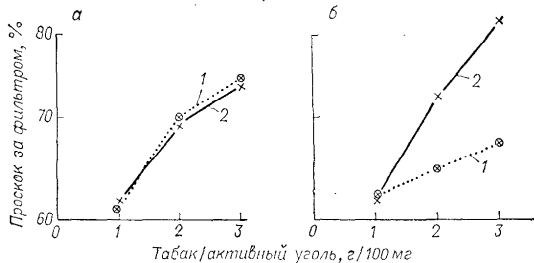


рис. 12.4. Удерживающая способность тонкопористого (а) и крупнопористого (б) активного угля по отношению к компонентам табачного дыма в зависимости от распределения пор угля по размерам:

1 — конденсат; 2 — никотин.

ненная массопередача в мезо- и микропорах, поскольку время, в течение которого возможна адсорбция компонентов дыма, составляет только около 15 мс.

Влияние распределения пор по размерам становится очевидным при сравнении удерживающей способности по конденсату (DIN 10242) и никотину (DIN 10240) для фильтра, содержащего 100 мг чистого угля на сигарету (рис. 12.4). Сравнивались 2 типа активного угля: тонкопористый уголь с удельной поверхностью около $1200 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис. 12.4, а) и крупнопористый с удельной поверхностью около $900 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис. 12.4, б). Каждая навеска фильтра окуривалась трижды и измерялась удерживающая способность угля на сигарету. При почти равной исходной поглощающей способности обоих видов угля у тонкопористого угля адсорбционная емкость по никотину и конденсату снижается в одинаковой степени. Крупнопористый уголь, напротив, лучше поглощает конденсат (смолистые вещества) и отличается меньшей удерживающей способностью по никотину. Модификации используемых активных углей позволяют изменять удерживающую способность сигаретных фильтров. То же относится и к фильтрующим патронам, которые вставляются в дымовой канал курительной трубки. Такие фильтры чаще всего содержат около 1 г активного угля и используются от 1 до 3 раз.

12.4. ПРОИЗВОДСТВО ШИН

При изготовлении шин с белыми боковинами уже много лет стоит проблема предотвращения миграции красящих маслянистых компонентов резиновой смеси в покровный слой (особенно при использовании регенерированной резины). Эти окрашивающие вещества состоят в основном из ускорителей, антиоксидантов и масел, которые используются при регенерации резины. Проблему пенетрации можно решить созданием между

каркасом и белой боковиной буферного слоя, содержащего 10—30 % активного угля. Особенно эффективным оказался пористый активный уголь, имеющий нейтральную или слабокислую реакцию. В настоящее время покрышки с белыми боковинами пользуются лишь незначительным спросом. Кроме того, уже выпускается незакрашивающаяся регенерированная резина. Тем не менее, адсорбирующие прокладки между каркасом и протектором, содержащие несколько процентов тонкодисперсного активного угля, могут найти применение в специальных случаях.

12.5. ВЫСОКОВАКУУМНАЯ ТЕХНИКА

Изотермы адсорбции газов на активном угле (см. раздел 5.4) показывают сильную адсорбционную активность угля в области низких давлений. При получении высокого вакуума этот эффект можно использовать для поглощения следовых количеств газов, которые не удаляются парортутными высоковакуумными насосами. Активный уголь можно применять для выравнивания скоростей утечки в отпаянных вакуумных камерах, например термостатах с высоковакуумной изоляцией, используемых для транспортировки и хранения ожиженных газов. Несмотря на значительные достижения в технике обработки материалов часто в местах пайки или сварки появляются неплотности. Использование специально обработанного активного угля позволяет значительно увеличить срок службы подобных вакуумных камер. Угли, активированные водяным паром, показали лучшие результаты при адсорбции диффундирующих внутрь камеры газов — аргона, азота или кислорода. Для этой цели можно рекомендовать использование слоя активного угля толщиной в одно зерно; размеры зерен не должны превышать 1 мм. Безусловно, во всех случаях необходимо тщательно предварительно обезгаживать уголь прокаливанием в вакууме в течение нескольких часов для удаления продуктов разложения поверхностных кислородных соединений углерода.

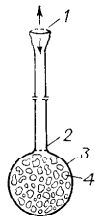
12.6. РЕГУЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

12.6.1. Адсорбционные терморегуляторы

Известно, что используя тепловое расширение газов, жидкостей или твердых тел, можно измерять и регулировать температуру. Конструкции специальных термостатов основаны на зависимости адсорбционной способности активного угля от температуры. Помещая в герметичную систему активный уголь и постоянный газ, можно создавать при заданной температуре определенное давление. При нагревании такой системы давление возрастает не только в результате расширения газа, но и вследствие десорбции газа, вызванной повышением температу-

рис. 12.5. Адсорбционный регулятор температуры:

1 — мембрана для механической регулировки; 2 — сито; 3 — датчик температуры; 4 — активный уголь.



ры. При точном соответствии исходного давления, количества угля и, особенно, газа можно в определенных интервалах температур получить достаточно большие давления, которые передаются через мембрану (рис. 12.5). Эти давления обеспечивают чрезвычайно точную регулировку температуры через вторичные приборы. В такой системе отсутствует опасность утечки токсичных веществ и ее можно успешно использовать на складах и в холодильниках для хранения пищевых продуктов.

12.6.2. Получение сверхнизких температур

Для получения сверхнизких температур можно использовать десорбцию — процесс, обратный экзотермическому процессу адсорбции. В таких случаях активный уголь, помещенный в предварительно откачанный сосуд, при охлаждении адсорбирует водород до полного отвода теплоты адсорбции в ванну из охлаждающей смеси. Затем производится вакуумная десорбция водорода из насыщенного активного угля, сопровождаемая охлаждением. Таким способом в 1931 г. Мендельсону удалось получить температуру 1,6 К [24].

12.7. ОЛИГОДИНАМИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ, ПРОПИТАННЫХ СЕРЕБРОМ

Известное еще в древности бактерицидное действие следовых количеств тяжелых металлов было вновь открыто в 1880 г. швейцарским ботаником Негели в исследованиях на водорослях. Он ввел понятие олигодинамики, т. е. бактерицидного действия микроколичеств различных веществ. Многие авторы изучали олигодинамическое действие различных металлов и солей металлов и получили ряд металлов в соответствии с силой олигодинамического воздействия:

Кадмий > Серебро > Латунь > Медь > Ртуть

Золото и платина оказались почти неактивными. Благодаря усовершенствованным методам микроанализа в настоящее время известно, что бактерицидное действие оказывают катионы металлов. Они могут образовываться как под воздействием растворенных в воде следовых количеств кислорода или электролита, так и из микроэлементов. Положительные ионы металлов адсорбируются бактериями, несущими отрицательный заряд. Реакция с белком бактерий приводит к денатурации и к подавлению жизнедеятельности микроорганизмов. Особенно эффективное действие ионы металлов оказывают на патогенные

микроорганизмы кишечного тракта: возбудители тифа, паратифа и дизентерии.

Этот эффект используется для предотвращения заражения активного угля, особенно в небольших фильтрах, используемых в быту и на промыслах. При добавлении около 0,3—0,4 % (масс.) металлического серебра можно замедлить размножение микробов, попадающих в фильтр во время его снаряжения или с зараженной водой. Для проявления бактерицидного действия активного угля, содержащего серебро, необходимо достаточно большое время контакта. В непрерывных процессах с обычными скоростями потока такое обеззараживание невозможно. Однако, если сконструировать фильтр таким образом, чтобы увеличилось время отвода воды из объема между зернами угля без каких-либо изменений других параметров процесса, обеззараживание становится возможным. Так как добавление серебра практически не влияет на дехлорирующую и адсорбционную способность исходного угля, угли, содержащие серебро, можно использовать в качестве вспомогательного средства в передвижных водоочистных установках и фильтрах специального назначения.

ЛИТЕРАТУРА

К главе 1

1. *Stenhouse D. A.*, Brit. Pat. 1395 (1856).
2. *Lee T. V.*, Brit. Pat. 528 (1863).
3. *Ostrejko R. V.*, DRP 135 792.
4. DRP 290 646; ÖP 68169.
5. Nach «Chemical Economics Handbook» des Stanford Research Institute, Menlo Park, California (USA).

К главе 2

1. *Hofmann U., Wilm D. Z.* Elektrochem. 42 (1936) 504.
2. *Biasioch K., U. Hofmann*, Angew. Chemie 53 (1940) 327.
3. *Fredenhagen K. et al.*, Z. anorg. allg. Chem. 208 (1932) 2.
4. *Ruff O. et. al.*, Z. anorg. allg. Chem. 217 (1934) 1.
5. *Arnell J. C., W. M. Barss*, Canad. J. Res. A26 (1948) 236.
6. *Riley H. L.*, Quart. Revs. 1 (1947) 59.
7. *Wicke E.*, Kolloid-Z. 86 (1939) 167.
8. *Дубинин М. М.*, Успехи химии, 1955, 24, 3.
9. Manual of Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, IUPAC — Sekretariat (1972).
10. *Sappock R., Boechm H. P.* Carbon 6 (1968) 283.
11. US-Patent 2.725.860 vom 29.11.1955.
12. *Frumkin A.*, Kolloid-Z. 1930, 51, 123.
13. *Hofmann U., Ohlerich G.*, Angew. Chem. 62 (1950), 16.
14. *Puri B. R., Mahajan O. P., Singh D. D. J.* Ind. chem. Soc. 38 (1961) 135.
15. *Boehm H. P., Diehl E., Heck W., Sappock R.* Angew. Chem. 76 (1964) 742.
16. *Garten V. A., Weiss D. E., Willis J. B.* Aust. J. Chem. 10 (1957) 295.
17. *Puri B. R., Murari K., Singh D. D. J.* Ind. Chem. Soc. 37 (1960) 206.
18. *Mattson J. S., Lee I., Mark H. R., Weber W. J.* J. of Colloid and Interface Sci. 33 (1970) 284.
19. *Иващенко Л. И., Глуценко В. Ю.*, Адсорбция и адсорбенты, 1974, 2, 5.
20. *Puri B. R., Singh D. D., Nath J., Sharma L. R.* Ind. Engng. Chem. 50 (1958) 1071.

21. Puri B. R., Kaistha B. C., Xasho Vardhan, Majahan O. P., Carbon 11 (1973) 329.
22. Burton S. S., Gillespie D., Harrison D. H., Carbon 11 (1973) 649.
23. Boehm H. P., Farbe und Lacke 79 (1973) 419.
24. Coughlin R. W., Tan R. N. Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. 64 (90) (1968) 207.
25. Kuhn W. Sontheimer, Vor Wasser 40 (1973) 115.
26. Puri B. R., Hazra R. S. Carbon 9 (1971) 123.
27. DBP 19 43 297.

К главе 3

1. Polányi M. Z. Elektroch. 35 (1929) 432.
2. Dubinin M. M., Chem. Revs. 60 (1960) 235.
3. Dubinin M. M., Adsorption in micropores, J. of Coll. and Interface Sci. 23 (1967) 487.
4. Moore W. J., Physical Chemistry, London (1966).
5. Дубинин М. М., Тимофеев Д. П., Ж. физич. химии, 1948, 22, 133.
6. Дубинин М. М., Ж. физич. химии, 1965, 39, 1305.
7. McBain J. W., J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 699.
8. De Boer J. J., The shapes of capillaries in: The Structure and Properties of Porous Materials. Everett & Stone.
9. Shdanow S. P., Strukturuntersuchung poröser Adsorbentien in: Methoden der Strukturuntersuchung an hochdispersen und porösen Stoffen, Akademie-Verlag, Berlin (1961).
10. Kelvin Lord, in: Mantell, C. L., Adsorption, McGraw Hill Inc., New York/London (1951) 30.
11. Davies R. G., Chem. Industry (1952) 162.
12. Brunauer S., Deming L. S., Deming W. E., Teller E., J. Am. chem. Soc. 62 (1940) 1732.
13. Pierce C., Smith R. N., Journ. Phys. Colloid Chem. 54 (1960) 354.
14. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. J., J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309.
15. Schwab G. M., Handbuch der Katalyse, Band 6.
16. Heil G., Dissertation Universität Karlsruhe (1971).
17. Spahn H., Brauch V., Schlünder E. U., Sontheimer H., Verfahrenstechnik 8 (1974) 224.
18. Collins J. J., Chem. Engng. Progr. Sympos. Ser. 63, Nr. 74 (1967) 31.
19. Spindler P., Veröff. des Engler-Bunte-Institutes der Univ. Karlsruhe, Heft 6 (1973).
20. Sontheimer H., Veröff. des Engler-Bunte-Institutes der Univ. Karlsruhe, Heft 9 (1975) 58—59.
21. Schwuger M. J., Dissertation T. H. Aachen (1966), 79.
22. Versuchsergebnisse aus dem Aktivkohlelabor der Degussa — Frankfurt.
23. Michaels A. S., Ind. Eng. Chem. 44 (1952) 1922.
24. McCarthy W. C., Ind. Eng. Proc. 10 (1971) 13.
25. Hutchins R. A., Chemical Engineering (20.8.73) 133.

К главе 4

1. Meunier J., Vergasung fester Brennstoffe und oxidative Umwandlung von Kohlenwasserstoffen, Verlag Chemie GmbH, Weinheim Bergstrasse (1962).
2. Winnacker-Küchler, Bd. 3, 417—435.
3. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 12, 703—708.
4. Mc Donald D. G., Nguyen T. G., Pulp and Paper Magazine of Canada 75, 5 (1974) 97—101.
5. Hey M., Marsh H., Reinoso F. R., Carbon 11 (1973) 633—638.
6. Weiterführende Lit.: Lowery, Chemistry of Coal Utilisation, John Wiley and Sons, N. Y. (1945).
7. US-Patent 3, 951, 856 v. 20.4.76, angen. 4.9.74 und DOS 2, 425, 547 v. 27.5.74, offengel. 4.12.75 der Westvaco Corp., New York, N. Y. (V. St. A.).
8. DOS 2, 361, 097 v. 7.12.73, offengel. 12.6.74, US-Prior. v. 8.12.72.
9. Näheres S. ASTM-Prüfnorm D 388 — 64T, Classification of Coals by Rank.

10. DOS 2, 625, 625 v. 8.6.76, offengel. 23.12.76, US-Prior, 17.6.75, The Carborundum Co., Niagara Falls, N. Y. (V. St. A.).
11. Belg. Pat., 939 918 v. 23.3.76, US-Prior. 3.4.75, Calgon Corp., Pittsburgh, Pa. (V. St. A.).
12. DOS 2, 616, 543 v. 14.4.76, offengel. 21.10.76, Ital.-Prior. 16.4.75.
13. *Kam A. Y., Hixson A. N., Perlmutter D. D.*, Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev. 15/3 (1976) 416—422 und vorhergeh. Arbeiten.
14. DOS 2, 624, 779 v. 2.6.76, offengel. 16.12.76, The Carborundum Co., Niagara Falls, N. Y. (V. St. A.).
15. DOS 2, 748, 402 v. 28.10.77, offengel. 3.5.79, Degussa, Frankfurt/M.
16. DOS 2, 332, 611 v. 27.6.73, offengel. 17.1.74 US-Prior. 28.6.72, ESSO Research and Engineering Co., Linden N. J. (V. St. A.).
17. DAS 2, 320, 886 v. 25.4.73, bek. gem. 18.5.77, Jap.-Prior. v. 25.4.72.
18. *Majowski G., Toda T., Sanada Y., Ouchi K.*, Carbon 8 (1971) 681—685.
19. US-Pat. 4, 118, 341 v. 3.10.78, Jap.-Prior. 25.5.74.
20. *Iguchik R., Tsunoda S., Takeshita*, Intern. Chem. Engineering 14, 2 (1974) 381—386.
21. *Karwat E.*, Erdöl und Kohle — Erdgas — Petrochemie vereinigt mit Brennstoffchemie 31, 12 (1978) 568—571.
22. *Baxi D. R., Langalia I. K., Seshadri K.*, Ind. Chem. Manuf. 14/5 (1976) 19—20.
23. DOS 2, 453, 325 v. 11.11.74, offengel. 13.5.76, North Americ. Carbon Inc., Columbus, Ohio (V. St. A.).
24. DOS 2, 656, 169 v. 10.12.76, offengel. 7.7.77, Standard Oil Co., Chicago, Ill. (V. St. A.).
25. US-Pat. 3, 624, 004, US-Pat. 3, 642, 657, US-Pat. 3, 726, 808, 3, 833, 514 der Standard Oil Co. (V. St. A.).
26. *Henning G. R.*, Z. Elektrochemie 66 (1962) 629—635.
27. *Lowe A.*, Carbon 12 (1974) 335—348.
28. *Klei H. E., Sahagian J., Sundstrom D. W.*, Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev. 14, 4 (1975) 470—473.
29. *Yunui H., Takahashi H., Ishiyama K.*, Journal of Chemical Engineering of Japan 6 (1979) 443—446.
30. *Watanabe F., Yamada Y., Hasatani M., Sugiyama S.*, Journal of Chemical Engineering of Japan 9 (1976) 4, 314—316.
31. *Jüntgen H.*, Carbon 6 (1968) 297—308.
32. Ullmann-Verlag, Chemie GmbH, Weinheim, 4, Aufl. (1977) Bd. 14, 623.
33. DOS 2, 615, 437 v. 9.4.76, bek. gem. 13.10.77, Bayer AG, Leverkusen.
34. DOS 2, 815, 180 v. 7.4.78, offengel. 26.10.78, Atlantic Richfield, Los Angeles, Calif. Union Prior. 12.4.77 (V. St. A.).
35. DOS 2, 507, 672 v. 22.2.75, offengel. 2.9.76, Laboratorium für Adsorptionstechnik GmbH, Frankfurt.
36. Belg. Pat. 842, 789 v. 10.6.76, The Carborundum Company Niagara Falls, N. Y.
37. US-Pat. 3, 884, 830 v. 2.10.73 und US-Pat. 3, 935, 944 v. 11.5.76, Calgon Corporation, Pittsburgh, Pa (V. St. A.).
38. DOS 2, 119, 829 v. 23.4.71, bek. gem. 30.6.77, Bergwerksverband GmbH, Essen.

К главе 5

1. *Pfanzagl J.*, Allgemeine Methodenlehre der Statistik II, Sammlung Götschen, Bd. 747/747a, Berlin (1962); *Linder A.*, Statistische Methoden, Birkhäuser Verlag, Basel/Stuttgart (1960); *Smirnow N. W., Dunin-Barkowsky I. W.*, Mathematische Statistik in der Technik, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin; DIN 51701: Probenahme und Probeaufbereitung von körnigen Brennstoffen.
2. In der BRD nach DIN 4188: Drahtgewebe für Prüfsiebe.
3. DIN 19603: Aktivkohlen zur Wasseraufbereitung; technische Lieferbedingungen.
4. DIN 66145: Darstellung von Korngrößenverteilungen, RSSB — Netz.

5. Winnacker K., Weingärther E., Chemische Technologie, Band I (1950) 52.
6. DIN 53195: Prüfung von Pigmenten, Bestimmung des Siebrückstandes mit Wasser als Spüflüssigkeit (Schlämmanalyse).
7. Mattern C. F. G., Brackett F. S., Olson B. J. The determination of Number and Size of Particles by Electronic Gating, J. app. Physiology 10 (1956) 56.
8. DIN 53468: Bestimmung der Schüttdichte von Formmassen.
9. DIN 53194: Bestimmung des Stampfvolumens und der Stampfdichte.
10. Anerkannt von AWWA-Normenausschuß für Aktivkohle (American Water Works Association) 1974.
11. Ergun S., Chemical Engineering Progress 48 (1952) 89.
12. DIN 19603 Aktivkohlen zur Wasseraufbereitung; Technische Lieferbedingungen.
13. American Society for Testing and Materials, 1916 Race St., Philadelphia, Pa. 19103 (USA).
14. DIN 51718, Bestimmung des Wassergehaltes von festen Brennstoffen.
15. DIN 51582: Bestimmung des Wassergehaltes durch Destillation (Xylol-Methode).
16. DIN 51777: Bestimmung des Wassergehaltes nach Karl Fischer, direktes Verfahren.
17. Büttner, Chemie für Labor und Betrieb, 13 (1962) 493 -497.
18. DIN 51719 Prüfung fester Brennstoffe; Bestimmung des Aschegehaltes.
19. DIN 51720: Prüfung fester Brennstoffe; Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen.
20. Britische Pharmakopöe (B. P. 1968) oder US-Pharmakopöe (US P XVIII).
21. DIN 51724 Prüfung fester Brennstoffe; Bestimmung des Schwefelgehaltes.
22. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., Chem. Soc. 60 (1938) 309.
23. Harkins W. D., Jura G., J. Am. Chem. Soc. 73 (1944) 1362.
24. DIN 661131: Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller.
25. Haul R., Dömbgen G., Chem. Ing. Technik 35 (1963) 586.
26. Mc Clellan A. L., Harnsberger H. F., Journal Colloid Interface Sci. 23 (1967) 577.
27. Kiselev A. V. in: Dubinin, M. M., Methoden zur Strukturuntersuchung an hochdispersen und porösen Stoffen, Akademie-Verlag Berlin (1961) 132.
28. Kaganer M. G., Zh. Fiz. Khim 33 (1959) 2202.
29. Lippens B. D., de Boer H. J., J. Catalysis 3 (1964) 32 und J. Catalysis 4 (1965) 319.
30. Blaine R. A., ASTM, Bulletin 108 (1941) 17; 123 (1943) 51.
31. Renonprez A. in: Surface Area Determination, Butterworths, London (1970), 361—366.
32. Cranston R. W., Inkley F. A., Advances in Catalysis IX (1957) 14.
33. Pierce C., J. phys. Chem. 73 (1969) 813.
34. Lippens B. C., Linsen B. G., de Boer J. H., J. Catalysis (1964) 32.
35. De Boer J. H., Journal Colloid Interface Sci. 21 (1966) 405.
36. Unveröffentlichte Meßergebnisse aus Aktivkohlelabor der Degussa AG, Frankfurt.
37. Hofmann U., Schaller D., Kottenhahn H., Dammler J., Morcos S., Giesserei 54 (1967) 97.
38. Deutsches Arzneimittelbuch, Deutscher Apotheker Verlag, Stuttgart.
39. AWWA-Standard for Powdered Activated Carbon B 600—66 (American Water Works Association).
40. DIN 53582: Prüfung von Rußen; Bestimmung der Jodadsorptionszahl.
41. Ritter H. L., Drake L. C., Ind. Engng. Chem., anal. Edition 17 (1945) 787.
42. Jüntgen H., Schwuger M., C. I. T., 38 (1966) 1271.

Krause 6

1. Strauß H. J., VDI — Bericht Nr. 253 (1976) 35.
2. Privatmitteilung Fa. Möller & Jochumsen, Dänemark.
3. Privatmitteilung Fa. Dürr & Co., Stuttgart.
4. Ohlmeyer M., Benzel M., Kerntechnik 20 (1978) 86.

5. *Strom H.*, Ingenoren 3 (1976); Farbe und Lack 83 (1977) 204.
6. DAS 25 23 075 und DOS 25 34 122.
7. *Fröhlich K.*, Metalloberfläche 24 (1970) 436—439.
8. Schweizer Patent 559058.
9. US Federal Register Vol. 35, Nr. 219 vom 10.11.1970.
10. *Chaney et. al.*, Ind. Eng. Chem. 15 (1923) 1224.
11. *Macy J.*, Phys. Chem. 35 (1931) 1397.
12. *Husemann G.*, Abluftreinigung nach dem Adsox — Verfahren in: Neue Problemlösungen für Luftreinigungstechnik und Gasreinigung, Verlag Scholz — Druck, Dortmund (1978).
13. *Hanono F., Lerner E.*, Journal of Catalysis 51 (1978) 398.
14. *Gans S. N. J.*, Angew. Chemie (UDSSR) 31 (1958) 138.
15. *Hoppe H., Hutschenbelt R.*, Luft- und Kältetechnik 4 (1976) 205.
16. *Forck B. G. Langen* (Redaktion), Systemanalyse Entschwefelungsverfahren, Bundesministerium für Forschung und Technologie (1974).
17. *Storp K.*, Sulfosorbon-Verfahren zur Viskoseabluftreinigung als einstufige Aktivkohleanlage unter Gewinnung von Schwefelkohlenstoff und Schwefel, Chemiefasern 18 (1968) 956.
18. *Bräuer H. W., Fischer F.*, Die Rückgewinnung von Schwefelkohlenstoff bei gleichzeitiger Entfernung von Schwefelwasserstoff, DECHEMA Monographien 59 (1968) 173.
19. *Krill H., Wirth H.*, Chemie-ingenieur-Technik, 46 (1974) 757.
20. DBP 1.943.297.
21. *Collins D. A., Taylor L. R., Raylor R.*, United Kingdom Atomic Energy Authority, The Development of impregnated charcoals for trapping methyl iodide at high humidity, 1967.
22. *Wilhelm J. G.*, Jodfilter in Kernkraftwerken, Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Bericht Nr. 075—75—5 PSTD.
23. *Schroeder H. J., Queiser H., Reim W.*, Abgasanlage im Kernkraftwerk Grundermningen, Kerntechnik 13 (1971) 205.
24. *Jüntgen H., Schröter H. J.*, Glückauf 111 (1975) 822.
25. DBPatent 1087 579 der Drägerwerke Lübeck.
26. *Van Zelm M., van Dongen R. H., Stampesius P. C.*, Chemical Laboratory TNO, Rijswijk, Niederlande.
27. DIN 3181: Atemgeräte; Gas- und Kombinations-Filter.

К главе 7

1. DOS 26 24 346.
2. *Bird G., Granville W. H.*, Adv. Cryogenic Engng. (1974) 463.
3. *Weaver K., Hasurin E.*, Chem. Engng. Sci., 29 (1974) 1873.
4. *Pratsch F.*, Zur Sorptionskinetik in gasdurchströmten Schüttungen Kohlenstoffhaltiger Adsorbentien mit unterschiedlicher Porenstruktur, Dissertation TH Aachen (1977).
5. *Jüntgen J., Knoblauch K., Münzer H., Peters W.*, Chem.-Ing.-Techn. 45 (1973) 533.
6. *Bohling H., Hansen H.*, Chemiker-Z. 97 (1973) 443—446.

К главе 8

1. DBP 25 09 432.
2. *Zaorska H.*, Bericht von der Techn. Conf. British Sugar Corp., Decolorisation of Thin Juices (1972).
3. *Biernoth G., Trost H. E.*, Arch. Hyd. 152/3 (1968) 238.
4. DBP 15 67 491.
5. *Schilfarth H.*, Monatszeitschrift für Brauerei 13 (1960) 121.
6. *Röttger W.*, Brauwelt 114 (1974) 1251.
7. *Ballos C. J.*, Brewers Digest (August 1955).

К главе 9

1. *Mantell C. L.*, Adsorption, McGraw Hill Book Company, New York/London (1951)
2. *Holluta J.*: Forschung und Fortschritte 38 (1964) 164.

3. Kölle W., Schweet K. H., Güsten H., Stieglitz L., Vom Wasser 39 (1972) 109.
4. Sontheimer H., Maier D., gwf Wasser/Abwasser 113 (1972) 187.
5. Sontheimer H., Nissing W., Gas-Wasser-Abwasser 57 (1977) 639.
6. Sontheimer H., Weindel W., Hydrochem. hydrogeol. Mitt. 1 (1974) 55.
7. Rook J. J., Water Trtmt. Exam. 23 (1974) 234.
8. Bellar T. A., Lichtenberg J. J., Kroner R. C., Journal Amer. Water Works Assoc. 66 (1974) 703.
9. Sander R., Kühn W., Sontheimer H., Z. f. Wasser- und Abwasser-Forschung 10 (1977) 155.
10. M. S. Environmental Protection Agency. Report to Congress, Washington (Des. 1965).
11. Bauer U., Wabolu-Berichte 3 (1978) 64.
12. Stieglitz L., Roth W., Kühn W., Leger W., Vom Wasser 47 (1976) 347.
13. Heil G.: Dissertation Universität Karlsruhe (1971).
14. Hölzel G., Sontheimer H., DVGW Schriftenreihe Wasser Nr. 101 Eschborn (1978) 219.
15. Sontheimer H. Veröff. des Engler-Bunte-Institutes der Univ. Karlsruhe, Heft 9 (1975) 219.
16. Hopf W., gwf (Wasser-Abwasser) 111 (1970) 83 und 111.
17. Sontheimer H., Maier D., gwf (Wasser-Abwasser) 113 (1972) 187.
18. Poggenburg W., Veröff. des Engler-Bunte-Institutes der Univ. Karlsruhe, Heft 9 (1975) 75.
19. Schalekamp M., Gas-Wasser-Abwasser 51 (1971) 39—66 und ibidem 329—336.
20. Schalekamp M., Gas-Wasser-Abwasser 56 (1976) 115.
21. Eberhardt M., Madsen S., Sontheimer H., gwf-wasser-abwasser 116 (1975) 246.
22. Janata W., Veröff. des Engler-Bunte-Institutes der Univ. Karlsruhe, Heft 9 (1975) 202.
23. Poggenburg W., Veröff. des Engler-Bunte-Institutes der Univ. Karlsruhe, Heft 9 (1975) 283.
24. Sontheimer H. et. al., J. American Water Works Association 70 (1978) 393.
25. Haberer K., Normann S., Verfahrenstechnik 11 (1977) 526.
26. Sierp F., gwf 76 (1933) 105.
27. Slechta A. F., Culp G. L., Journal Water Poll. Control (Mai 1967) 787.
28. Stander G. L., Funke J. W., Chem. Engng Progress Symp. Serial 63 (1967) 1.
29. Angst R., Brem M., Chimia 21 (1967) 356.
30. US-Patent 3 909 449 und 4 045 368.
31. Baker C. D., Clark E. W., Jeserning W. V., Huether V. H., Water 1973, AICHE Symposium Series No. 136, Vol. 70.
32. Kacmpf H. J., Winkler H. E., WLB 16 (1972) 69.
33. Himmelstein K. L., Fox R. D., Winter T. H., Chemical Engineering Progress 69 (1973) 65.
34. Bishop D. F., O'Farel T. P., Stamberg Y. B., Physical-chemical treatment of municipal wastewater. Bericht des Robert A. Taft Water Research Center in Cincinnati, Ohio (Oktober 1970).
35. US-Patent 3.904.518.
36. Browning J. E., Chemical Engineering (21.2.72).
37. Perotti A. E., Rodman C. A., Chemical Engineering Progress 69 (1973) 63.
38. Holz K., Advanced Treatment, Water and Sewage Works 8 (1976) und Zimmermann, F. J., Water Wastes Engng 6 (1961) 102.
39. Koppe P., Sebesta G., Herkelmann H., Gesundheitsingenieur 95 (1974) 33—35 und 247—248.
40. Oehme Ch., Höke B., Industrieabwässer, 6 (1978) 3; Blanke F., Umwelt 2 (1980).
41. DOS 21 09 022.
42. Checkliste für Schwimmbeckenwasser — Aufbereitungsanlagen der FIGAWA, Abt. Wasser.
43. Barchet R., Ruck K., Schwimmbad & Sauna (Mai/Juni 1977) 76—80.

К главе 10

1. Unveröffentlichte Messungen des Laboratoriums für Adsorptionstechnik in Frankfurt/M.
2. Einer Tochterfirma von Bayer AG, Degussa und der Metallgesellschaft AG.
3. *Prober R., Pycha J. J., Helfgott T., Rader B. B.*, Water AICHe Sympos. Ser. 70, 144 (1974) 339—51.
4. *Jüntgens H., Reichenberger I.*, Chem.-Ing. Technik 49 (1977) Nr. 2 159.
5. Hersteller Degussa, GB Duferrit u. Industrieofenbau, 645 Hanau-Wolfgang.
6. *Shell G. L., Lombana L., Burus D. E., Hensel H. D.* (Envirotech Corp., USA), Progr. Water Technol. (1972) 1 167—78.
7. Nichols Engineering & Research Corporation, Belle Mead, N. J., Bulletin 702 G (11/8).
8. Chemical Week (Sept. 1976) 31.
9. US-Patent 2, 933, 454, angem. 14.11.1955.
10. DOS 1792323 v. 20.8.1968.
11. DOS 2518033 v. 23.4.75, NORIT N. V. Amersfoort (Niederlande).
12. Verfahren der Lurgi GmbH, Frankfurt/M. und des Bergwerksverbandes GmbH, Essen-Kray (Das System ist in mehreren Ländern patentrechtlich geschützt bzw. angemeldet).
13. Werksaufnahme Lurgi Umwelt und Chemotechnik GmbH.
14. *Tewsbury T. L., Reed A. K., Smithon G. R.*, AICHe Sympos. Ser. 70 (1971) 144 360/70.
15. Atomized Suspension Technique der Nichols Engineering Research Corp., Belle Mead N. J.
16. *Koches C. F.*, US-Pat. 364 7716; DAS 2151267 der Westvaco Corp., New York.
17. *Koches C. F., Smith St. B.*, Chemical Engineering 79, 9 (1972) 46—47.
18. DOS 2 521 667 v. 15.5.1975, Japan Sasoline Co., Ltd., Tokio u. Takeda Chemical Industries, Ltd. Osaka.
19. DOS 26 14021 v. 1.4.76, Nittetu Chemical Engineering Co. Ltd., Tokio.
20. DOS 2 610 072 u. DOS 2 610 073 v. 11.3.1976, Deutsche Babcock AG, Oberhausen; DOS 2 610 074 v. 11.3.76, Deutsche Babcock AG und Bergwerksverband GmbH Essen.
21. US-Patent, 3, 965, 036 v. 22.6.1976, The Dow Chemical Company, Midland, Mich.
22. *Himmelstein K. L., Fox R. D., Winter T. H.*, AICHe Sympos. Ser. 70 (1974) 144, 310/15.
23. *Rovel J. M.*, Progr. Water Technol. 1 (1972) 187/97.
24. *Jähnig C.*, Wasser 5 (1978) 253—56.

К главе 11

1. *Schuhmacher E. A., Heise G. W.*, US-Patent, Nr. 2365729.
2. DBP 11 47 925.
3. *Hedden K., Huber L., Rao B. R.*, VDI-Bericht, Nr 253 (1976) 37.
4. *di Paterno E.*, Gazz. chim. ital. 8 (1878) 233.
5. *Pick H.*, Vom Wasser 3 (1928) 71.
6. *Engelhardt Stiller*, Z. Elektrochemie u. angew. physikalische Chemie 40 (1934) 833.
7. *Euler J.*, Zeitschrift Elektrochemie 55 (1951) 316.
8. *Bratzler K.*, in: Aktive Kohle, Enke Verlag, Stuttgart (1962) 120.
9. *Deitz V. R., J. L. Bitner*, Carbon 11 (1973) 393.

К главе 12

1. *Schmidt H.*, Dissertation Universität Frankfurt/Main (1948).
2. *Gunnison J. B., Marshall M. S.*, J. Bact (1937) 401.
3. *Taubmann G.*, Deutsche Medizinische Wochenschrift 80 (1955) 791.
4. *Orator V.*, Zentralblatt für Chirurgie 68 (1941) 898.
5. *Jendrich A.*, Deutsche Medizinische Wochenschrift 45 (1942) 1092.

6. *Friedmann E.*, Department of Medicine, State University of New York, Vortragsmitteilung, supported in part by Contract Nr. NOI-AM4-2206 from the National Institute of Arthritis, Metabolism and Digestive Diseases.
7. *Andersen A. H.*, *Acta Pharmacologica et Toxicologica* (1948) 379.
8. *Yatzidis H.*, *Nephron* 1 (1964) 310, *Yatzidis, H.*, et al., *Lancet* 2 (1965).
9. *Durrea G., Kolff W. J.*, *Transactions, Am. Soc. for Artificial Internal Organs* 11 (1965) 178.
10. *Chang T. M. S. et al.*, *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology* 47 (1967) 703; *Transactions* 14 (1968) 163.
11. *Andrade J. D.*, *Transactions* 18 (1972) 473.
12. *Vale J. A., Ress A. J., Widdop B., Goulding R.*, *British Medical Journal* (4.1.1975).
13. *Cameron A. et al.*, 4th London International Carbon and Graphite Conference (1974) Vortragsmitteilung.
14. *Deutsche Auslegeschrift* 26 27 858.
15. US-Patent 522 260 v. 14.2.1894.
16. *Allen A. W.*, *Met. and Chem-Engng.* 18 (1918) 642.
17. US-Patent 2 147 009 vom 14.2.1939.
18. *Zadra J. B.*, Bureau of Mines, Reno, Nevada (USA) Report of Investigations Nr. 4672 (1950).
19. *Sundar P. S., Lancaster B. W., Clary J. G.*, *Mining Yearbook* (1978) 139.
20. *Nachr. Chem. Techn.* 24 (1976) 234.
21. *Ceschini P.*, *Beitr. Tabakforschung* 6 (1972) 220.
22. *Grob K.*, *Beitr. Tabakforschung* 3 (1965) 243.
23. *Bagget M. S., Moorie G. P.*, *Beitr. Tabakforschung* 8 (1975) 150.
24. *Mendelsohn K.*, *Z. Physik* 73 (1931) 482.

- Адсорбат 20
- Адсорбент 20
- Адсорберы 84, 85, 87, 88, 90, 91, 131
- Адсорбт 20
- Адсорбтив 20
- Адсорбционная емкость 26, 80, 83, 169
- Адсорбционная зона см. Зона массопередачи
- Адсорбционная способность активных углей 18, 19, 26, 74, 146
- Адсорбционные терморегуляторы 202, 203
- Адсорбционные установки на станциях водоподготовки 148—150
- Адсорбционный потенциал 21, 22, 23
- Адсорбция 20—34
 - алкилбензолсульфоната 80
 - бензина 23, 96, 97
 - благородных газов 113, 114
 - вредных веществ 97—103
 - дурнопахнущих веществ 97—103
 - из растворов 78—81
 - иода 80
 - мелассы 78
 - метиленового голубого 79
 - механизмы 78
 - окислов азота 102, 103
 - паров воды 26, 27
 - понятие 20
 - серной кислоты 106
 - сероуглерода 108
 - скорость 33
 - фенола 80
 - четырёххлористого углерода 27
- Активирование 35—53
 - газовое 35, 38, 40, 41, 45—50, 56
 - парогазовое 35—56
 - химическое 35, 41, 43—45
- Активирующие агенты 35, 43, 44
- Активность углей 117, 143, 169
- Активный кокс 15, 113
- Арсин, удаление 116
- Аэрозольные фильтры 114, 115

- Бензосорбон 11
- Битуминозный уголь 39, 57
- Благородные газы, улавливание 113, 114
- Брунауэра, Эмметта, Теллера метод см. Метод БЭТ
- Бурый уголь 40, 41, 43, 54, 55, 168, 169
- де Бура метод 74, 75

- Влагосодержание угля 66, 67
- Водоочистные фильтры 166
- Водоподготовка 80, 145—166, 171, 172
- Вращающиеся печи 35, 39, 41, 50, 51, 157, 171, 172
- Время до проскока 34
- Время защитного действия против газовых углей 117

- Газовые фильтры 85
- Гемодиализ 196, 197
- Гемоперфузия 194—196
- Гидразин, разложение 186
- Гидрофобность углей 55
- Гиперсорбция 121
- Горючие материалы 37
- Гранулированные угли 169, 173, 174
- Гранулометрический состав углей 58, 59
- Графит 11, 12, 35, 62
- Графитовые кристаллиты 11, 12, 17

- Деполяризация кислорода 190, 191
- Десорбция 20, 25
- Десульфирование газов 54, 55
- Десульфурация газов см. Обессеривание газов
- Дехлорирование 188, 189
- Динамическая адсорбция 31—34
- Диоксид серы
 - окисление 186
 - удаление из дымовых газов 103, 106—108, 179, 180
- Диффузия 30, 31, 124
- Длина зоны массопередачи 33, 34
- Длина слоя половинного поглощения фенола 83
- хлора 81, 82, 146, 188, 189
- Древесный уголь 12, 37, 56, 130, 168, 169, 193
- Дубинина — Радущкевича уравнение 21, 23, 24, 30
- Дымовые газы, обессеривание 103, 106—108, 179, 180

- Зарин, удаление 116
- Защитные ткани 118
- Зерновые угли 36, 55, 56, 81, 82, 96, 98, 126, 146, 147, 151, 163, 166
 - определение размеров частиц 57, 58
 - порозность 66
 - применение 130, 131, 133, 135

- зернистые угли
 - реактивирование 167, 169, 171, 172
- зольность активных углей 67
- зона массопередачи 31, 32, 33, 34
- Изобара адсорбции 26
- Изостера адсорбции 27
- Изотерма (ы) адсорбции 26—30
 - азота 71, 74
 - БЭТ 29, 30, 71, 72
 - Генри 27
 - Лэнгмюра 28, 29
 - паров бензола 71, 74, 76, 77
 - паров воды 26, 27, 74
 - Пиэрс 27
 - углекислого газа 125
 - фенола 80
 - Фрейндлиха 27, 28, 80, 129, 149, 150, 197
 - четыреххлористого углерода 27, 71
- Импрегнированные угли 98, 99, 100, 104, 112, 114, 117, 118, 192, 203
- Импрегнирующие добавки 116, 118
- Иод, удаление из воздуха 111—113
- Иодное число 80, 81, 169
- Испытания углей 57—83
 - адсорбционные 71—83
 - механо-технические 58—66
 - после реактивирования 169, 170
 - противогазовых 117
 - химические 66—71
- Истинная плотность 62
- Кажущаяся плотность 61, 62
- Каменный уголь 39, 40, 48, 55, 169
- Капиллярная конденсация 24—26
- Карбонизация 39, 48, 57
- Карборафин 11
- Кассетные фильтры 98, 101
- Катализаторы активирования 49, 50
- Каталитическая способность активных углей 185, 187—192
- Классификация изотерм адсорбции 26, 27
- Кудсеновская диффузия 31
- Коллактивит 133
- Коробчатый фильтр 84
- Костяной уголь 130, 131, 133
- Коэффициент аффинности 23, 30
- Коэффициент диффузии газов 123
- Коэффициент однородности 58, 59
- Криопоры 13
- Кристаллографическая структура углей 11—15, 185, 187
- Крупность частиц 58, 60
- Ксилольный метод 66
- Лигнитовые угли 36
- Липпенса и де Бура метод 73
- Лобовой слой 34
- Лэнгмюра уравнение 28, 29
- Макропоры 13, 14, 15, 30, 31, 35, 48, 163
- Массопередача в адсорбционных процессах 30—34
- Медицинский активный уголь 193, 194
- Мезопоры 14, 15, 30, 31, 36, 48, 201
- Мелассовое число 78
- Мертвая зона см. Лобовой слой
- Метилснновый голубой 79
- Метод БЭТ 71, 72
- Метод измерения газовой проницаемости 73
- Микропоры 13, 14, 15, 31, 34, 36, 57, 81, 99, 170, 201
- Михаэляса формула 34
- Модель «длины неиспользованного слоя» (модель LUB) 31, 32, 34
- Молекулярные сита 15, 57, 123, 124
- Накипеобразователи 69
- Насыпная плотность 61, 99, 150, 151
- Носитель катализатора 192
- Норит 10
- Обгар 46, 49
- Обессеривание газов 103—111, см. также Десульфирование газов
- Обесцвечивание жидкостей 126—145
- Обратная отмывка углей 65, 66
- Объемная плотность 60
- Озон, разложение 191, 192
- Олигодинамическое действие активных углей 203, 204
- Освещение жидкостей 127, 129, 130, 131—139
- Очистка
 - антибиотиков 139
 - вин 127, 129, 140, 141
 - воздуха 98—102, 118, 119
 - газов 83—119
 - глицерина 137, 138
 - желатина 138
 - жидкостей 126—145
 - инсулина 138
 - капролактама 130
 - конденсата паровых машин 165
 - кофеина 138
 - крови 54, см. также Гемоперфузия. Гемодиализ
 - лекарственных препаратов 140
 - лимонной кислоты 138, 139
 - молочной кислоты 139

Очистка

пентаэритрита 139
пептина 138
пива 141
пищевых жиров и масел 135, 136
природных органических соединений 137, 138
сжатого воздуха 118, 119
синтетических органических веществ 139
спирта и спиртовых напитков 142, 143
сточных вод 80, 154—163, 182
углекислого газа 119
фосфорной кислоты 136
фруктовых соков 142
хинина 138
хлорида натрия 137

Патрон с активным углем 96, 97, 144
Патронный фильтр 114, 115
Перекись водорода, разложение 191
Переносный фильтр 114, 115
Переходные поры 13, 73
Перколяция водных растворов 31
Печи 50—53

Клауса 107, 110, 111
многополочные 52, 157, 172—174
реактивирования 171—176
с псевдооживленным (кпящим) слоем 174—176, см. также Реактор кипящего слоя
шахтные 51, 52, 85

Плотномер 61, 62

Плотность углей 60—62

Плотность при встряхивании 61

Поверхностная диффузия 31

Поверхностные оксиды 16—19, 47, 50, 54, 138, 185, 186, 188, 191

Получение активных углей 34—57

Посадочная площадка молекул 72

Пористость 11—15

Порозность 62, 66

Порошковые угли 30, 36

для водоочистки 153, 154, 155, 179

определение размеров частиц 59, 60

оценка осветляющей способности 78

подготовка 126, 127

применение 135

реактивирование 167, 169, 171, 173, 174, 176, 177, 178

суспендирование 126

технология применения 127—129

Поры, распределение по размерам 48, 49, 50

Прибор для измерения изотермы адсорбции бензола 76, 77, 78

Применение активных углей

в высоковакуумной технике 202
в гальванотехнике 144, 145
в качестве катализаторов 185—192
в качестве носителя катализатора 192
в медицине 193—197
в очистке сточных вод 154—163
в очистке различных веществ см. Очистка
в подготовке воды плавательных бассейнов 163—166
в подготовке питьевой воды 145—154, 171, 172
в терморегуляторах 202, 203
в химической чистке 143
для концентрирования золота 197, 198
для обогащения металлов 197—199
для получения сверхнизких температур 203

Природный газ, разделение 121

Пропитанные угли см. Импрегнированные угли

Пропитка углей 54, 55, 116, 117

Пропитывающие растворы 116, 117

Противогазовая защита 114—118

Противогазовые угли 54, 114, 116, 117

Процесс(ы)

«Адсокс» 84, 101, 102

AST 177—180

«Бергбай-Форшунг» 104, 106, 107, 108, 114, 123, 124

БФ см. Процесс «Бергбай-Форшунг»

«Биокарбон» 163

«Вестфако» 104, 106, 107

«Гидро-Интеграл» 163

гиперсорбции 121

Дегусса 37

«Дезорекс» 104, 111

«Зимло» 163

«Карбо-Норит» 154, 157

«Катокс» 163

обессеривания 104, 105

«Оксорбон» 186

ректисорбции 121

СИФИК 37

«Сульфацид» 104, 106, 107, 108

«Сульфосорбон» 104, 109, 110, 187

«Сульфрин» 16, 20, 104, 110, 111

«Сумимото» 104, 106, 107

«Тиокарб» 104, 109, 110, 186

«Хитачи» 104, 106, 107

Прочность активных углей 62—65
на истирание 63, 64

Пурит 10

